RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 31 maggio 1913.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sopra la nuova decomposizione delle ossime* (1). Nota del Socio A. Angeli e di Luigi Alessandri.

Ancora lo scorso anno venne fatto cenno in questi Rendiconti (2) di una interessante scissione che subisce l'ossima del benzofenone per azione del calore: alla temperatura di circa 180° essa si decompone improvvisamente con formazione di benzofenone, azoto ed ammoniaca; senza dubbio la reazione si potrà rappresentare per mezzo dell'eguaglianza:

$$(1) \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:NOH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + NH$$

il residuo NH fornirà successivamente azoto ed ammoniaca

$$(2) \qquad 3\,NH = N_2 + NH_3$$

tanto che la decomposizione si potrebbe anche esprimere nel seguente modo:

$$(3) \qquad 3\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:NOH = 3\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + N_2 + NH_3\,.$$

Per decidere con sicurezza se la reazione segua la (1) oppure la (3) sarebbe necessario misurare la velocità con la quale essa si compie; la (1)

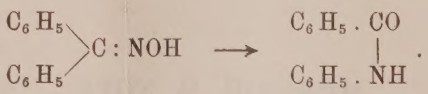
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studî Superiori di Firenze.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., fasc. 2, pag. 83.

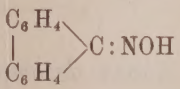
sarebbe monomolecolare, la (3) trimolecolare e perciò la costante permetterebbe di stabilire quale delle due si debba preferire.

Ma questo procedimento non è applicabile nel caso nostro, giacchè si tratta di decomposizioni che si compiono in modo rapidissimo, tanto da diventare in alcuni casi quasi esplosive.

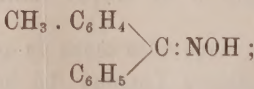
Che però, come spesso avviene, essa segua in una prima fase l'andamento di una reazione monomolecolare è reso molto probabile anche dalla stretta analogia che la nuova decomposizione presenta con la trasposizione di Beckmann, nella quale il residuo NH, invece di staccarsi dalla molecola, va a porsi fra il carbonile ed il gruppo aromatico; in entrambi i casi ricomparisce il gruppo carbonilico primitivo:



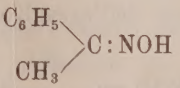
Questa reazione si ripete, come noi abbiamo trovato, per l'ossima del fluorenone



e del p. tolilfenilchetone



non si verifica invece, oppure solamente in modo male apprezzabile, per l'ossima dell'acetofenone



che bolle in gran parte inalterata. Ma probabilmente si tratta di una eccezione soltanto apparente, dovuta al fatto che la temperatura di decomposizione è situata al disopra della temperatura d'ebollizione, aggiungendo infatti all'acetofenonossima una seconda sostanza inerte, la paraffina, allo scopo di determinare un innalzamento del punto di ebollizione, allora anche in questo caso, sebbene in minor copia, si può notare la formazione di acetofenone assieme all'azoto che si sviluppa.

La nuova decomposizione da noi osservata non è priva di analogie, anzi diremo subito che essa rassomiglia in modo sorprendente ad una decomposizione che l'idrossilammina stessa può subire e che molti anni addietro fu studiata da Berthelot (1)

$$3\,NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3\,H_2O$$

(1) Compt. rend. *83*, 473; *110*, 830.

tanto che si potrebbe anche esprimere nello stesso modo:

$$H_2N.OH = H_2O + NH$$
$$3\,NH = N_2 + NH_3$$

in questo caso ognun vede che l'acqua che si forma corrisponde al chetone da noi ottenuto.

Ed essa trova riscontro pure nella decomposizione di alcuni fenilidrazoni, studiata da F. D. Chattaway e collaboratori, quale p. e. quello della benzaldeide [1]:

$$3\,C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5 = 3\,C_6H_5.CH:N.C_6H_5 + N_2 + NH_3$$

e nella decomposizione della fenilidrazina stessa, descritta da A. Arbusow e W. Tichwinski [2]:

$$3\,C_6H_5.NH.NH_2 = 3\,C_6H_5NH_2 + N_2 + NH_3.$$

D'altra parte è noto che anche l'idrato d'idrazina a temperatura elevata fornisce azoto ed ammoniaca, probabilmente in seguito ad una decomposizione che si compie in modo analogo:

$$3\,H_2N.NH_2 = N_2 + 4\,NH_3.$$

Come venne già posto in rilievo la nuova trasformazione presenta una certa analogia anche con la decomposizione, che subiscono alcuni acidi nitronici e che venne scoperta da Nef:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:NOOH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + NOH$$
$$2\,NOH = N_2O + H_2O$$

In questo caso l'azoto si elimina sotto forma di protossido, ma anche qui comparisce un gruppo carbonilico; ed un gruppo carbonilico comparisce pure nella decomposizione del bibromobinitropirrolo, il quale, come han trovato Ciamician e Silber [3], per azione del calore fornisce immide bibromomaleica e biossido di azoto:

$$\begin{matrix} BrC - CBr \\ O_2N.C \quad\quad C.NO_2 \\ \quad\quad NH \end{matrix} = \begin{matrix} BrC = CBr \\ OC \quad\quad CO \\ \quad\quad NH \end{matrix} + 2\,NO.$$

[1] Journ. Chem. Soc. London, *99*, 1950.
[2] Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., *45*, 69.
[3] Berl. Berichte XX (1887), pag. 2598.

Perciò le decomposizioni finora studiate delle ossime, acidi nitronici e nitroderivati si potranno riassumere a questo modo:

$$\rangle C : NOH = \rangle CO + NH$$

$$\rangle C : NOOH = \rangle CO + NOH$$

$$\rangle C . NO_2 = \rangle CO + NO$$

Nel primo caso il gruppo NH dà azoto ed ammoniaca, nel secondo il nitrossile NOH fornisce protossido d'azoto.

Azione del calore sulla benzofenonossima. — L'ossima del benzofenone fonde a 141° senza alterarsi, ma continuando a scaldare verso 180° presenta una subitanea e rapida decomposizione con sviluppo vivacissimo di gas e di vapori pesanti e leggero imbrunimento del liquido. Operando in contatto dell'aria il gas che si svolge colora in azzurro una cartina amidojodurata [1]: riscaldando invece l'ossima in atmosfera di anidride carbonica si svolge azoto puro, come ci ha comunicato il chiarissimo prof. Roberto Salvadori, cui porgiamo qui i nostri ringraziamenti, e che ha analizzato col metodo di Bunsen il gas che così si sviluppa. In ambedue le condizioni di esperimento verificammo la presenza di ammoniaca e di sali ammoniacali in notevole quantità.

La determinazione quantitativa del gas medesimo presenta difficoltà sperimentali per la rapidità e la violenza con cui si compie la decomposizione e perchè rimane sempre inalterata una parte dell'ossima, dipendentemente anche dalla quantità che si adopera: alcuni saggi di decomposizione hanno escluso però che una parte della benzofenonossima sfugga alla reazione isomerizzandosi a benzanilide (trasposizione di Beckmann).

Non ostante furono eseguiti alcuni esperimenti riscaldando a fiamma diretta su rete metallica in un palloncino una quantità esattamente pesata di ossima (gr. 0.3 ca. per volta), in corrente di anidride carbonica: il gas veniva poi raccolto in un azotometro di Schiff. In tali condizioni ottenemmo intorno al 68 % dell'azoto che si dovrebbe svolgere secondo l'eguaglianza:

$$3\,C_{13}H_{11}NO = 3\,C_{13}H_{10}O + NH_3 + N_2 .$$

Tale rendimento, reso minore anche dal fatto che qualche piccola bolla di gas sfuggì attraverso il tubo di gomma laterale dell'azotometro per la

[1] È da ricordare in proposito come anche decomponendosi spontaneamente all'aria a temperatura ordinaria la benzofenonossima dà acido nitrico assieme al benzofenone. Cfr. Hollemann (Recueil de travaux chimiques de Pays-Bas, *13*, 429).

violenza dello sviluppo gassoso, dimostra sempre però che la reazione procede realmente in massima parte nel modo indicato.

Notiamo subito qui che nelle esperienze con le altre ossime trovammo più sicuro raccogliere il gas dentro una bottiglietta allungata a collo non molto largo, ripiena di soluzione concentrata di potassa caustica e rovesciata in un bagno pure di potassa, e munire il tubo di sviluppo, che s'innalzava alquanto sopra al collo della bottiglia, di alcune grosse bolle di sicurezza. In tal modo non si ebbero nè disperdimenti di gas, nè pericolosi risucchi del liquido nel palloncino, una volta avvenuta la decomposizione.

Riscaldando infine l'ossima mescolata intimamente con un po' di ossido di rame si trovò che, la temperatura non essendo salita oltre 145°, comincia a svilupparsi gas vivacemente ma con regolarità e lo sviluppo continua anche lasciando raffreddare il fuso sotto 140°: questo fatto spiega molto bene l'anormale andamento della combustione per determinare l'azoto, osservato da Angeli [1] per questo composto.

Con polvere di argento ottenuta per riduzione e con ferro ridotto con idrogeno non avemmo tale abbassamento nella temperatura di decomposizione. Il cloruro rameoso invece abbassa il punto di decomposizione assai il disotto del punto di fusione, talchè mescolandolo all'ossima (in proporzioni non determinate) osservammo che si aveva le decomposizione già alcuni gradi sopra a 100°.

Decomposizione del sal d'argento della benzofenonossima. — Poichè l'abbassamento del punto di decomposizione notato in presenza di ossido di rame può esser dovuto alla formazione intermedia di un sal di rame della ossima stessa, tentammo di prepararlo per mutua decomposizione di una soluzione alcoolica del sale sodico dell'ossima con una soluzione acquoso-alcoolica di solfato di rame in quantità equimolecolari. Il precipitato di fiocchetti azzurro chiaro venne accuratamente lavato con acqua, alcool ed etere, ma l'ossima si era rigenerata quasi totalmente per idrolisi e calcinando il sale di rame esso anneriva svolgendo soltanto in piccola quantità vapori di benzofenone.

Il sale d'argento al contrario si ottiene con ottimo rendimento e, analogamente a quanto fu già osservato per altri sali d'argento [2], allo stato di secchezza ed all'oscuro si conserva assai bene ed a lungo, ma umido si

[1] Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., fasc. 2°, pag. 83.

[2] Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 2° sem., fasc. 1°, pag. 12, e antecedenti. Abbiamo da aggiungere in proposito che anche il sale d'argento della benzoilaldeide, che noi abbiamo avuto occasione di esaminare, è, come gli altri, stabile se venga seccato rapidamente e conservato secco ed all'oscuro, mentre umido rapidamente si decompone: ciò contrariamente a quanto asseriscono L. Claisen e L. Fischer (Berl. Ber., XXI (1888), pag. 1135).

decompone a temperatura ordinaria con svolgimento gassoso, come venne già accennato da uno di noi (1).

Gr. 3,6 di benzofenonossima vennero aggiunti alla soluzioni di gr. 0,40 di sodio in 20 cc. di alcool assoluto e nel liquido si versò agitando in ghiaccio la soluzione di gr. 3,1 di nitrato d'argento in 10 cc. d'alcool e tanta acqua da tenerlo disciolto a freddo. Il sodio venne preso in tal modo in quantità un po' più piccola della equimolecolare calcolata per evitare la formazione di ossido d'argento.

Precipitarono fiocchi appena colorati, che mantenuti in ghiaccio non imbrunivano sensibilmente: venne riconosciuto anzi opportuno lasciarli un poco a sè in tali condizioni perchè si rendessero più cristallini. Essi vennero poi asciugati rapidamente alla pompa, lavati con un po' d'alcool assoluto ed infine con acqua.

L'alcool di lavaggio depose alquanti cristalli di benzofenonossima e, disciogliendo notevolmente anche il sal d'argento, si ebbe in esso una notevole riduzione metallica.

Una porzione del sale, impastata con acqua in modo che non vi rimanesse aderente dell'aria, fu introdotta sotto una campanella piena di mercurio; un'altra sospesa in acqua distillata venne lasciata a sè in recipiente coperto ma non perfettamente chiuso.

Il gas, che si raccolse lentamente sotto la campanella mentre il sale d'argento anneriva, dopo alcune settimane venne travasato in altra campanella, su acqua, e convenientemente saggiato risultò essere azoto: il prof. Salvadori ripetè l'esperienza e confermò che si ottiene azoto puro.

La porzione di sale d'argento sospesa in acqua il giorno seguente era già annerita, resa pastosa e galleggiava essendo tutta rigonfiata da bolle gassose: nell'aria soprastante trovammo vapori nitrosi saggiando con una cartina amidojodurata. Dopo 5 giorni venne decantata l'acqua ed il residuo fu lavato ripetutamente con etere solforico sino a che rimase puro argento metallico.

La soluzione eterea dette per evaporazione un olio che riprendemmo con alcool e soluzione alcalina di idrossilammina. Cacciato poi l'alcool dopo aver bollito qualche tempo a ricadere, rendendo acido il residuo ottenemmo una sostanza che, purificata con ligroina ed un po' di nero animale, si presentò in cristalli incolori col p. f. 141°.

gr. 0,2079 di sostanza dettero cc. 13.3 d'azoto a 24°,5 e 746 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}NO$
N	7.20	7.10

Bollita con acido solforico la sostanza dette benzofenone ed idrossilammina: la sua identità con la benzofenonossima fornisce la prova che nella decomposizione del sale d'argento si rigenera benzofenone.

(1) Ibidem, luogo sopracitato.

In una esperienza eseguita facendo sviluppare il gas dal sal d'argento sotto una campanella in bagno idropneumatico, il rendimento in azoto raggiunse approssimativamente il 40 % del calcolato secondo l'eguaglianza:

$$C_{13}H_{10}NOAg = C_{13}H_{10}O + Ag + N .$$

Decomposizione del sale argentico della piperonalossima. — Questa decomposizione, già da noi presa in esame per quel che riguardava i prodotti solidi dalla scissione [1], venne ripetuta operando in tutto nel modo descritto sopra per la benzofenonossima e trovammo che anche in questo caso, fuori del contatto dell'aria, si sviluppa lentamente azoto puro ed in notevolissima quantità.

Azione del calore sulla fluorenonossima. — L'ossima del fluorenone venne da noi purificata cristallizzandola da benzolo bollente e fondeva a 194°: mantenendo il fuso a tale temperatura dopo alcuni istanti si osserva svolgimento gassoso.

Scaldando in tubo d'assaggio, all'aria, si ha una decomposizione subitanea e rapida con svolgimento di gas, di vapori rossicci e pesanti, di traccie di vapori nitrosi e di notevole quantità d'ammoniaca: però nel caso di questa ossima anche riscaldando in atmosfera di anidride carbonica, il gas che si svolge rende azzurra una cartina amidojodurata.

Per la determinazione quantitativa del gas operammo la decomposizione in corrente d'anidride carbonica, raccogliendo il gas medesimo dentro una bottiglia nel modo prima descritto e lo travasammo infine, dopo averlo sbattuto con la soluzione di potassa, in una campanella graduata su acqua.

Gr. 0,5 di sostanza dettero così cc. 16,4 di gas (saturo di vapor d'acqua) a 12° e 769 mm.

Introducendo nella campanella una soluzione concentrata di solfato ferroso il liquido imbrunì assai fortemente a contatto del gas, indicando la presenza in esso di ossido d'azoto NO. Sbattemmo allora il gas con soluzione via via rinnnovata di solfato ferroso fino a costanza di volume gassoso: questo divenne infine di cc. 11,8 a 11°,5 e 764 mm.

Il rendimento in azoto, che può esser calcolato con questi ultimi valori, poichè col procedimento descritto erano stati eliminati gli ossidi d'azoto, è del 58 % relativamente all'azoto che dovrebbe svilupparsi secondo l'uguaglianza:

$$3\,C_{13}H_9NO = 3\,C_{13}H_8O + NH_3 + N_2 .$$

Furono eseguite così alcune altre esperienze con risultati assai concordanti ed infine bollimmo con ligroina i residui rimasti nei palloncini e nei tubi annessi, nei quali il gas svolgendosi aveva trascinato in piccola quantità vapori di sostanze, che vi si erano condensati. Rimasero indietro solo

[1] Questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 1° sem., fasc. 12°, pag. 784.

un po' di resina bruna e di ossima inalterata e de' sali ammoniacali formatisi nella scissione; la soluzione dette per raffreddamento pochi cristalli in parte di ossima inalterata, in parte d'una sostanza diversa che per l'esigua quantità non fu potuta esaminare: si trattava forse d'un prodotto di riduzione del chetone poichè, come abbiam detto, in questo caso una parte dell'ossigeno si stacca come ossido d'azoto.

Cacciato infine dalla soluzione benzinica il solvente, l'olio residuo fu ripreso con etere di petrolio e dette una sostanza cristallina gialla, che purificata ripetutamente con il solvente medesimo fuse ad 83°, anche mescolata al fluorenone di partenza. Onde meglio caratterizzare il chetone così rigenerato lo bollimmo con idrossilammina in soluzione alcalina e ne ottenemmo l'ossima con tutti i caratteri ed il punto di fusione della fluorenonossima.

Azione del calore sulla p. tolilfenilchetossima. — La mescolanza delle due ossime stereoisomere, che si formò bollendo il p. tolilfenilchetone con soluzione alcalina di idrossilammina (1), venne cristallizzata da ligroina e si presentò in aghetti incolori, che nel tubetto pel punto di fusione rammollivano a 113°, fondevano a 120° ca. in liquido torbo, che si chiarificava verso 130°. Continuando a scaldare il fuso, alcuni gradi sopra a 200° si ha una decomposizione con sviluppo gassoso del tutto analoga a quella della benzofenonossima, ma operando con quantità maggiori di sostanza, sempre in contatto dell'aria, essa assume una violenza anche maggiore, sempre con sviluppo di vapori nitrosi.

Gr. 0,5 di sostanza vennero decomposti nelle condizioni e nell'apparecchio già descritti per l'ossima del fluorenone, e dettero cc. 11 di gas non assorbito da potassa e saturo d'umidità, a 9° e 761 mm. di pressione. Anche in questo caso il gas conteneva ossido d'azoto NO, che venne assorbito col solfato ferroso: il suo volume si ridusse infine a cc. 9,4 nelle medesime condizioni di umidità, temperatura e pressione. L'azoto così è ottenuto è il 50 % di quello che si dovrebbe ottenere dalla sostanza presa secondo l'eguaglianza:

$$3\,C_{14}H_{13}NO = 3\,C_{14}H_{12}O + NH_3 + N_2\,.$$

Nel palloncino e nei tubi annessi si riscontrarono sali ammoniacali e l'olio residuo ripreso con etere di petrolio dette cristalli che, asciugati su piastra porosa, purificati dallo stesso solvente e ben seccati nel vuoto, fusero a 56°-57° come il p. tolilfenilchetone di partenza: mescolati con questo fusero ancora alla stessa temperatura mostrandosi così del tutto identici ad esso.

Azione del calore sulla desossibenzoinossima e sull'acetofenonossima. — Anche nel caso del desossibenzoino, bollendolo con idrossilammina in soluzione alcalina, si ottengono due stereoisomeri. Noi sperimentammo su prodotto cristallizzato da alcool, che fondeva a 96°-97° assai vicino cioè alla

(1) Cfr. A. Hantzsch, Berl. Ber., XXIII (1890), pag. 2325.

temperatura a cui fonde l'ossima già preparata e descritta da altri (1). Esso bolliva però quasi inalterato: tanto che, anche insistendo a scaldarlo in corrente di anidride carbonica, il gas non assorbito da potassa è pochissimo; aggiungendogli il doppio del suo peso di paraffina (p. f. 56°) e scaldandolo nelle medesime condizioni il volume di gas raccolto fu maggiore, ma il rendimento ancora scarso.

Quanto all'acetofenonossima A. Janny (2) osservava già che, mentre in stato di purezza essa non ha odore, quando si conservi finisce per mandar l'odore caratteristico dell'acetofenone ciò che indicherebbe una incipiente alterazione, ed aggiunge che non si può distillare senza una notevole decomposizione: di tutto questo ci è stata confermata la giustezza dalle nostre osservazioni.

Abbiamo provato allora a riscaldare questa ossima dopo averla intimamente mescolata con un po' di ossido di rame e trovammo che la decomposizione diviene in tal modo assai notevole. Anche il cloruro rameoso (3) aggiunto nelle proporzioni di un decimo del peso d'ossima, ne agevola la decomposizione in modo, che scaldando verso 190° si potè osservare svolgimento di gas con traccie di vapori nitrosi, ed accertare la presenza d'ammoniaca col reattivo di Nessler.

La determinazione quantitativa del gas che si svolge da una mescolanza di gr. 1,0 di ossima e gr. 0,1 di cloruro rameoso, scaldata in corrente di anidride carbonica in bagno d'olio nel solito apparecchio, dette però un rendimento in azoto di poche unità per cento rispetto al calcolato secondo l'equazione:

$$3\,C_8H_9NO = 3\,C_8N_8O + NH_3 + N_2\,.$$

Così pure gr. 2 d'ossima mescolati con gr. 4 di paraffina nelle medesime condizioni dettero varî centimetri cubi di gas ma ancora con scarso rendimento.

Per migliorare quest'ultimo sarebbe stato necessario insistere nel riscaldamento più di quanto lo permettevano le condizioni di queste esperienze. La formazione del chetone in questi casi veniva svelata dall'intenso odore caratteristico dell'acetofenone.

Decomposizione spontanea di alcune delle ossime prese in esame. — Nel corso di queste esperienze abbiamo osservato che, lasciando all'aria appena coperti dalla polvere alcuni campioni di benzofenonossima, questi, per quanto non ancora ben purificati, si sono mantenuti inalterati per lunghissimo tempo.

(1) Victor Meyer e L. Oelkers, Bel. Ber., XXI, pag. 1295.

(2) Berl. Ber., XV (1882), pag. 2778.

(3) Comstock (American chem. Journ., *19*, 491) descrive un composto di due molecole di acetofenonossima con una di cloruro rameoso, che ottiene in cristalli dai componenti in soluzione di toluolo: esso si formerà certamente come termine intermedio anche nel caso nostro.

D'altra parte campioni di prodotto puro e chiusi in ambiente d'aria limitato si sono trasformati assai rapidamente in un olio giallognolo con sviluppo di vapori nitrosi e d'acido nitrico, in tutto secondo l'osservazione di Hollemann già citata. Non troviamo però che fatti analoghi sieno stati osservati per le ossime del p. tolilfenilchetone e dell'acetofenone: dei campioni d'entrambe, puri e chiusi con turacciolo di sughero in tubo d'assaggio si son trasformati dapprima con lentezza ed infine assai rapidamente in olii giallognoli con abbondante sviluppo di vapori nitrosi.

La causa di tali decomposizioni spontanee, che sembra sfuggire per ora all'indagine si può pensare consista nel contatto casuale con qualche catalizzatore o solido o gassoso, che abbia iniziata la decomposizione in un punto della massa con velocità dapprima inavvertibile la quale, forse per la presenza d'alcuno dei prodotti di decomposizione, diviene più rapida, determinando la totale distruzione dell'ossima. Conviene ad ogni modo conservare queste ossime in stato di gran purezza ed in recipienti in cui si abbia fatto un buon vuoto.

Geologia. — *Creta superiore da Orfella al Gebel Soda in Tripolitania.* Nota del Socio Carlo De Stefani e di Michele Sforza.

Lo Sforza, nel suo fortunoso viaggio in Tripolitania, raccoglieva i fossili quì accennati lungo il percorso da Orfella al Gebel Soda attraverso Uadi Sofegin, Uadi Zemzen, Uadi Guerza, Uadi Zeza, Socna. I nn. 1, 4, 7, 9, 11, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 24, 29, 31, 33, 34, 37, 41 furono raccolti a sud di Socna al Gebel Soda raggiunto sulla direzione della strada di Zughà: i nn. 5, 6, 8, 12, 22, 23, 28, 39, 40, 44 nell'Uadi Sofegin nel tratto traversato dalla linea nella direzione di Orfella e Guerza. Il n. 38 è dell'Uadi Guerza.

Le rocce sono, come quelle già notate da altri, calcari gialli o bianchi, calcari con selce e calcari con noduli limonitici.

I fossili sono stati determinati dal De Stefani. Essi appartengono tutti alla parte più alta della creta superiore, al *Maestrichtiano* e forse in piccola parte si troverà che arrivano fino al Daniano cioè al confine inferiore dell'Eocene.

Era già noto che la metà settentrionale della Tripolitania, dal piede della Cirenaica sino al confine di Tunisi, salvo un sottile orlo lungo il littorale, è costituita da terreni cretacei. Duveyrier indica il Cenomaniano presso Ahedjiren nel Hammada el Homra, e Roche più ad occidente nella regione del Thingert fino a Temassinin (1). Il Turoniano fu trovato da Overweg nei monti di Jefren, dal Vinassa a Msellata, da Hénig a Lebda.

(1) Recentemente il prof. ing. A. Stella trovava il Cenomaniano medio e superiore alla cascata di Ser Sciara presso Tarhuna nell'Uadi Ramle. In una alta serie di strati, cominciando dal basso, osservava: 1° Calcare marnoso a strati con *Exogyra columba* Lamarck, *E. flabellata* Goldfuss ed Echini irregolari: 2° Calcare marnoso compatto con

Altrove, dalla Cirenaica alla Tunisia, venne già indicato con grande estensione il Maestrichtiano, per es., in più luoghi fra Misda e la Hammada el Homra. Trovava fossili di quell'età nell'Uadi Semsin e nell'Uadi Tagidscha Overweg e ne indicava alcuni Beyrich nel 1852; questi ricorda pure fossili raccolti a Ghadames da Warrington.

Rohlfs pure faceva raccolte nell'Uadi Semsin, al Gebel Mimun, nell'Uadi Cheil e nelle strette di Raschada, di che scriveva il Kunth nel 1866; Vatonne ne faceva a Ghadames ed ivi presso nella Hammada el Gueb el Zerzur, donde descriveva e figurava alcune specie il Coquand nel 1869 e nel 1880. Qualche specie raccoglievano Bussetil e determinava Hébert più a sud nel centro della Hammada. Stecker a piè del Gebel Soda nel Gebel Ferdjan. Le specie raccolte da Stecker, ma principalmente quelle portate da Rohlfs e da Overweg dai luoghi citati, dai Monti Tar, dal Gebel Soda, fra Socna e Sella, nell'Oasi Giofra sono state pubblicate nel 1906 dal Krumbeck in un prezioso lavoro che riassume quanto si conosce sulla geologia della Tripolitania e descrive i fossili Maestrichtiani raccolti dai citati viaggiatori tedeschi esistenti nei Musei universitarî di Monaco e di Berlino. Nel 1912 il valente geologo e paleontologo francese Pervinquière, il quale accompagnò la Missione per la delimitazione dei confini, pubblicò, con quelli di Tunisia, i varî fossili Maestrichtiani raccolti da lui e dall'ufficiale Boué nei dintorni di Ghadames.

L'itinerario dello Sforza tra Orfella ed il Gebel Soda poco si allontana da quello più orientale seguìto dal Rohlfs nel suo ultimo viaggio a Murzuk, durante il quale però perdette la massima parte dei materiali raccolti.

Ecco la nota dei fossili:

Siderolites calcitrapoides Lamarck = *Crania Barthi* Krumbeck, numeri 11, 12. Abbondantissima. Krumbeck la cita al Gebel Ferdjan. Si trova in pochi luoghi, ma abbondante, nel Maestrichtiano in Olanda e nell'Alta Garonna, in Sicilia e al Monte Conero. Schwager la cita nell'Eocene del Deserto libico, ma la citazione è da rivedere. Si trovano insieme frequenti *Orbitoides* ed altre piccole foraminifere. Aderenti a valve d'*Alectryonia* del n. 11 sono pure esemplari di *Trochammina* cfr. *proteus* Karrer.

Omphalocyclus macropora Lamarck, nn. 12, 23, 28, 41. Krumbeck lo cita al Gebel Tar e al Gebel Ferdjan. È comunissimo nel Maestrichtiano in Europa, nel Curdistan, Luristan, Beludscistan. Trovasi pure in Sicilia ed in Terra d'Otranto.

Cliona. Fori che è da credere sieno di spongiari del tipo delle *Cliona intricata* Seguenza e *C. perforata* Seguenza, penetrano irregolarmente le

---

E. columba; 3° Calcare argilloso con *E. columba*; 4° Calcare compatto giallastro con *E. columba*: 5° Marna gialla compatta con Radioliti e *Nerineae* una delle quali vicina alla *N. forojuliensis* Pirona. Questo strato più alto passa probabilmente al Turoniano.

Ostriche ed altre conchiglie dei nn. 4, 7, 8, 22, 24, 30, 40. Alcuni fori filiformi, microscopici, sopra qualche Gasteropodo possono appartenere ad Alghe perforanti. Non si notano fori di Briozoi o di Paguri.

Cyclolites cfr. *Krumbecki* Sp. n. = *C. aff. polymorpha* non Goldfuss, Krumbeck, nn. 5, 12, 23. La forma generale, quella delle strie, della fessura columellare la diversificano dalla specie di Goldfuss. Krumbeck la cita fra Socna e Sella.

Pygorhyncus tripolitanus Krumbeck. Cattivi ed incerti esemplari del n. 37. Krumbeck lo cita al Gebel Tar. Dai nn. 14, 22, 28 provengono dei *Cyclaster* genere finora mai citato prima dell' Eocene.

Sabella cretacea Portlock. Attribuisconsi ad un Anellide piuttosto che ad una *Cliona* fori grossi e superficiali, verticali, che si trovano sopra varie ostriche dei nn. 1, 3, 17, 29, 39. Alcuni solchi superficiali sui nn. 1 e 40 sembrano doversi attribuire a *Dodekaceria*.

Domopora stellata Goldfuss. Di questo Briozoo noto dal Senoniano fino ai mari attuali trovansi zoeci aderenti ad una *Alectryonia* del n. 30. Altri Briozoi mal conservati (*Membranipora*, *Vincularia*, *Tubulipora*) trovansi qua e là.

Ostrea Garumnica Coquand = ? *O. Bourguignati* non Coquand, Krumbeck, nn. 37, 39. È indicata nel Maestrichtiano nei Pirenei e in Catalogna.

Gryphaea vesicularis Lamarck, n. 8. Comunissima specie dal Campaniano, al Maestrichtiano, al Daniano in tutta Europa, India, Siria, Palestina, Egitto, Algeria, Tunisia. Una forma quasi identica trovasi nella New Jersey, nel Texas, nel Messico.

Exogyra Overwegi von Buch = *Ostrea auricularis* Gein. o *cornu arietis* Nils. Coquand *pro parte* = *E. Peroni* Krumbeck non Coquand, nn. 29, 30, 40. Uadi Semsin (Overweg in Beyrich; Rohlfs in Kunth) Gebel Mimun, Uadi Cheil (Rohlfs in Kunth), Gebel Tar, fra Socna e Sella (Krumbeck), Ghadames (Warrington in Beyrich), Hammada el Gueb el Zerzur presso Ghadames (Coquand). I tipi di questa specie, sovente male interpretata, vengono proprio dalla Tripolitania. Probabilmente trovasi anche nel Maestrichtiano di Arrialoor nell' India (*E. ostracina* Lck. in Stoliczka).

Alectryona larva Lamarck, nn. 4, 11, 17, 18, 30, 40, Ghadames (Coquand), Fezzan, Uadi Semsin (Overweg in Beyrich), tra Socna e Sella, Gebel Tar, Chorm Raschada (Krumbeck), Gebel Csehb (Rohlfs in Kunth), Hammada (Bussetil, Hébert in Duveyrier). Comunissima dal Campaniano al Maestrichtiano, al Daniano in Europa, India, Beludscistan, Asia Minore, Sinai, Arabia, Egitto, Algeria, Madagascar. Forme vicinissime si trovano pure nel Nord America nella Creta superiore e nell' Eocene inferiore.

A. semiplana Sowerby, nn. 22, 28, 39. Specie assai controversa e multiforme, ritenuta estesa dal Santoniano al Campaniano, al Maestrichtiano e al Daniano in Europa, Algeria, Tunisia e Deserto Libico. Probabilmente è

l'*A. tripolitana* Krumbeck del Gebel Tar, e l'*Ostrea armata* non Goldfuss, Kunth del Chorm Raschada.

Plicatula instabilis Stoliczka, n. 22. Nel Maestrichtiano dell'India e del Deserto Libico. La *P. auressensis* Coquand del Cenomaniano d'Algeria, Tunisia, Siria, Zululand, Perù, e la *P. paucicostata* Seguenza del Cenomaniano e Turoniano di Calabria e di Sicilia ne sono probabilmente sinonime.

Pecten Mayer Eymari Newton = *P. farafrensis* Zittel, n. 13. Nel Campaniano dell'Arabia; nel Maestrichtiano e Daniano d'Egitto e del Deserto Libico. Le località d'Egitto attribuite dal Newton all'Eocene appartengono, secondo Blankenhorn, al Daniano. Il *P. acuteplicatus* Alth ritenuto da alcuni sinonimo, è diverso.

P. cfr. *asperulinus* Stoliczka, n. 37. Il tipo è del Maestrichtiano dell'India.

Cuspidaria (?) *sp.*, n. 1. Pare la *Corbula striatuloides* di Quaas, Krumbech, Pervinquiere, che riteniamo diversa dal tipo di Forbes, citata in Tripolitania al Gebel Tar, alla Garat Temblili e a Tounine presso Ghadames e nel Deserto Libico.

Cardita Beaumonti D'Archiac = *C. Jaquinoti* Stoliczka. *C. tripolitensis* Coquand. *C. Baronnetti* Munier-Chalmas. *C. libyca* Zittel, nn. 1, 2, 3, 8, 9, 10, 13, 16, 23, 24, 31, 37, 43. Gebel Tar e Gebel Ferdjan (Krumbeck). Kef el Gueraa o Gur Hattaba presso Ghadames (Coquand). Garat Temblili, Garat el Hamel, Tounine presso Ghadames (Pervinquière). Trovasi nel Maestrichtiano della Birmania, del Sind, Beludscistan, Persia, Deserto Libico, Tunisia, fino a sud del Sahara; nel Dordoniano e nel Daniano in Algeria e forse nei Pirenei. Pare che anche la citazione del D'Archiac debba attribuirsi alla Creta superiore invece che all'Eocene.

Cardium Descauxi Coquand = *C. pseudoproductum* Pethö, n. 23. Nel Cenomaniano di Ootatoor nell'India, d'Algeria e di Tunisia; nel Maestrichtiano della Fruskagora in Ungheria. Qualora, come è possibile, si dovesse unire al multiforme *C. productum* Sowerby, apparterrebbe alla sezione dei *Granocardium*.

C. Hillanum Sowerby, nn. 5, 11. Comunissimo dal Cenomaniano, al Turoniano, al Senoniano in Europa, compresa la Calabria, Algeria, Tunisia, Palestina e nel gruppo di Trichinopoli nell'India.

Cytherea Andersoni Bullen-Newton, nn. 16, 24. Nel Senoniano di Tunisia e del Zululand. Vicina alla *Tapes faba* Sowerby ed alla *C. subfabulina* Stoliczka.

Nucula tremolate-striata Wanner, nn. 1, 7. Nel Maestrichtiano e nel Daniano del Deserto Libico.

N. chargensis Quaas, n. 28. Nel Maestrichtiano del Deserto Libico.

Lucina dachelensis Wanner, nn. 1, 11, 13, 14, 15, 23, 28, 41. Gebel Tar (Krumbeck). Nel Maestrichtiano e Daniano del Deserto Libico.

Strombus parvulus Krumbeck, nn. 1, 15. Gebel Tar (Krumbeck). Tunine e Garat Hamel presso Ghadames (Pervinquière). Specie incerta, come i nostri esemplari e quelli del Pervinquière.

Voluta septemcostata Forbes, n. 32. Maestrichtiano dell' Ungheria, dell'India meridionale, Beludscistan.

Cinulia Humboldti Müller = *Avellana Archiaciana* D'Orbigny, nn. 5, 22. Citata dal Turoniano, al Senoniano, al Maestrichtiano, al Daniano, in Germania, Olanda, Tunisia.

Natica plesio-lyrata Pethö, n. 35. Maestrichtiano della Fruskagora in Ungheria e probabilmente del Deserto Libico.

N. fruscagorensis Pethö, nn. 14, 26, 32. Maestrichtiano della Fruskagora. Forse si deve unire la *N. n. sp.* del Gebel Tar di Krumbeck.

N. (*Gyrodes*) *Bouveti* Pervinquière, n. 43 e forse 35. Garat Temblili a sud di Ghadames (Pervinquière). Il sottogenere *Gyrodes* è esclusivamente Cretaceo.

Turritella Forgemolli Coquand, nn. 7, 13, 16, 19, 21, 24, 37. Gebel Tar (Krumbeck), Garat Temblili presso Ghadames (Pervinquière). Dal Santoniano della Germania Settentrionale al Maestrichtiano del Deserto Libico, del Beludscistan, del Luristan, e secondo Coquand dell' Eocene inferiore di Algeria.

T. sexlineata Roemer, n. 11. Gebel Tar (Krumbeck). Nel Senoniano inferiore di Germania e nel Maestrichtiano del Deserto Libico.

T. (*Tuba*) *Jovis Ammonis* Quaas, n. 28. Maestrichtiano del Deserto Libico. Devesi attribuire alla Sezione *Tuba* piuttosto che alle *Mesalia*.

Tubulostium cfr. *callosum* Stoliczka, n. 15. Cenomaniano di Ootatoor nell'India.

Vermetus collarius Wanner, n. 4. Maestrichtiano del Deserto Libico.

Cerithium cfr. *dachelense* Wanner, n. 14. Il tipo è del Maestrichtiano del Deserto Libico.

Nerinea sp., nn. 13, 17, 22. Varî modelli appartenenti, pare, ad una sola specie non bene determinabile.

Nautilus desertorum Zittel, nn. 13, 18. Maestrichtiano del Deserto Libico, Egitto; Arabia nella collezione Figari Bey esistente nel Museo Universitario di Firenze.

Baculites anceps Lamarck, n. 7. Comune nel Maestrichtiano d'Europa, del Deserto Libico e d'altrove.

Oxyrhina Mantelli Agassiz. Salsala. Comune nella Creta superiore.

Lamna rapax Zittel. Salsala. Maestrichtiano del Deserto Libico.

Lamna obliqua Agassiz. Salsala. Non ho potuto attribuirla ad altra specie, quantunque finora sia stata trovata solo nell' Eocene.

Si tralasciarono le specie nuove. Da queste specie nuove e da quelle indicate vedesi che i fossili hanno strette affinità con quelli terziarî e salvo

alcuni tipi, perfino con quelli tuttavia viventi nel Mediterraneo, più che nel Pacifico e nell'Atlantico. Essi sono di mare poco profondo e mostrano l'uniformità del mare Cretaceo d'allora fino alla estrema India orientale ed alla Europa meridionale con strette affinità pur fino agli estremi settentrionali di Europa, ed un po' meno con gli estremi meridionali d'Africa. Affinità minori ma sicure aveva quel mare Indo-Libico-Europeo coi mari Nord e Sud Americani, affinità che probabilmente avevano luogo per comunicazioni di piattaforme continentali dalla parte Eurasiatica d'Oriente, piuttosto che dal lato di occidente attraverso mari Atlantici più profondi. Notizie minerarie e stratigrafiche maggiori potranno essere date in seguito.

Meccanica — *Integrafo per l'equazione differenziale dell'odografo relativo al movimento di un proiettile in un mezzo comunque resistente.* Nota del Corrisp. E. Pascal.

È un problema celebre della Meccanica classica, e che interessa specialmente i cultori di Balistica, quello della determinazione del movimento di un proiettile in un mezzo che resiste con una legge qualunque.

Con i principii elementari della meccanica si giunge facilmente a stabilire l'equazione differenziale *intrinseca* del movimento (la cosiddetta equazione differenziale dell'*odografo*), cioè la relazione differenziale fra l'angolo α di inclinazione all'orizzonte, e la velocità del mobile, ma, stabilita questa equazione, si vide sin dai tempi di D'Alembert, che essa non potea integrarsi, se non ricorrendo a speciali forme della legge di resistenza. E così prima D'Alembert (1), ed in epoca recente Siacci (2), Appell (3), Ouivet (4), ecc. cercarono i cosiddetti casi di integrabilità, cioè quelle leggi di resistenza per le quali l'equazione dell'odografo può ridursi alle quadrature.

Ma l'equazione generale è rimasta sempre insoluta.

Lo strumento che ho oggi l'onore di presentare all'Accademia e che è stato costruito, sulle mie indicazioni, a Napoli dal valente meccanico del R. Osservatorio astronomico, sig. Pasquale Moreno, risolve graficamente il problema nella sua generalità; la legge di resistenza è rappresentata da una curva che si traccia arbitrariamente.

(1) J. L. D'Alembert, *Traité de l'équilibre et du mouvement des fluides*, Paris, 1744, pag. 359.

(2) F. Siacci, Comptes Rendus de l'Acad. des sciences de Paris, tom. 132 (1901), pag. 1175; tom. 133 (1901), pag. 381.

(3) P. A. Appell, Archiv der Mathem. und Physik (3), v. 5 (1903), pag. 177.

(4) E. Ouivet, Comptes Rendus de l'Acad. des sciences de Paris, tom. 150 (1910), pag. 1229. Vedi anche T. Hayashi, *Sur l'équation différentielle du mouvement d'un projectile sphérique pesant dans l'air*. Giorn. di Matematiche di Battaglini (3), tom. 49 (1911), pag. 231.

Il che è tanto più notevole, anche per la pratica balistica e per lo studio del problema degli aeroplani, inquantochè in tal modo noi possiamo servirci di una *legge sperimentale*, il cui diagramma sia stato costruito *per punti* mediante opportune esperienze, e ottenere così un risultato che risponda esattamente alla realtà fisica. Si può perciò fare a meno della *analiticità* della legge di resistenza, la quale potrà così anche non essere esprimibile con una funzione analitica.

Tentativi a tale scopo non sono mancati, e in un libro [1] recente di L. Jacob, ingegnere generale dell'artiglieria navale francese, è accennato ad uno strumento di tale specie ma fondato su altri principii. Dopo aver detto che l'apparecchio era in costruzione nell'officina di esperienze di marina a Gavres, e che se ne preventivava il costo nientemeno che in 6000 lire (il mio apparecchio non costa neanche la dodicesima parte), l'A. però finisce col dire che gli è impossibile il dare una descrizione completa dell'apparecchio. Sembra perciò che la cosa sia stata da lui concepita da punti di vista piuttosto complicati.

* * *

L'equazione *intrinseca* del movimento del proiettile (equazione dell'*odografo*) è la seguente:

$$\frac{dv}{d\alpha} = \frac{v[\operatorname{sen}\alpha + \psi(v)]}{\cos\alpha}\,, \tag{1}$$

dove v è la velocità, α è l'angolo di inclinazione all'orizzonte, $\psi(v)$ è una funzione della velocità, che rappresenta la resistenza del mezzo, divisa per l'accelerazione di gravità g.

Per il nostro scopo ci conviene di operare la trasformazione [2]:

$$v = e^{\alpha} \quad , \quad \operatorname{sen}\alpha = -y\,, \tag{2}$$

cosicchè la equazione dell'odografo diventa

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{1-y^2}{f(x)-y}\,. \tag{3}$$

dove

$$f(x) = \psi(e^{\alpha})\,. \tag{4}$$

Ora l'integrafo per l'equazione (3) lo costruiamo facilmente fondandolo sul principio solito della rotella girante (v. fig. 1). Immaginiamo il solito rettangolo di acciaio (fig. 2) scorrevole sulle due ruote uguali M, N, nel senso dell'asse delle x, e portante scorrevoli sui suoi due lati paralleli, i due carrelli H (carrello differenziale), G (carrello integrale). Al carrello G sia

[1] L. Jacob, *Le calcul mécanique*, Paris, Doin, 1911, cap. V.

[2] È la trasformazione adoperata da Hayashi, op. cit.

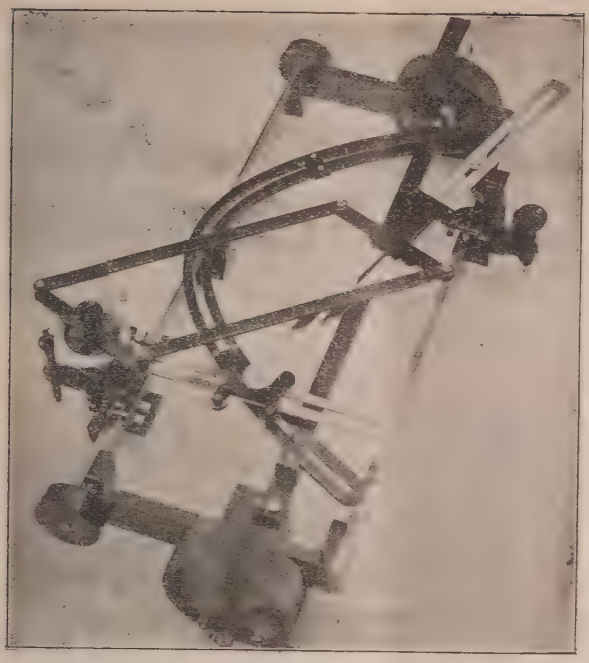


Fig. 1.

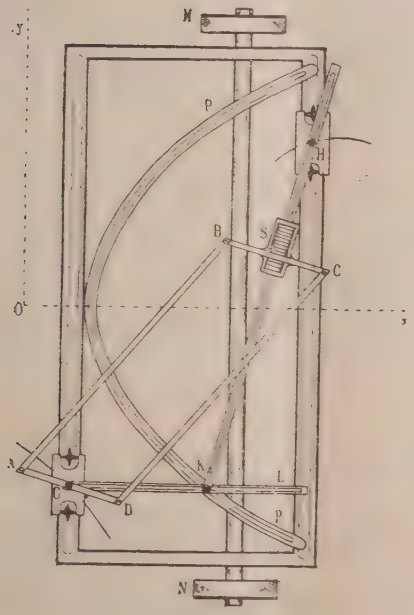


Fig. 2.

connessa rigidamente un'asta scanalata GL, parallela all'asse delle x, e su questa e su di una parabola anch'essa scanalata PP sia mobile il perno K dell'asta rettilinea HK passante per il centro H del carrello differenziale e scorrevole in un manicotto S fissato perpendicolarmente al lato BC di un parallelogrammo articolato, di cui l'altro lato AD sia fissato col suo punto medio al centro G del carrello integrale portante la rotella girante. Un opportuno congegno permette di fissare il piano della rotella girante con un angolo arbitrario alla direzione AD, e quindi alla direzione KH a questa perpendicolare.

La parabola riferita all'asse delle x e all'asse perpendicolare passante per H, abbia per equazione

$$x = 1 - y^2 ,$$

essendo 1 la larghezza del rettangolo fondamentale.

Nell'apparecchio costruito, si è assunta l'unità eguale a 15 cm., e così l'altezza del rettangolo, che corrisponde, come si vede, alla massima apertura della parabola è di 30 cm. Dal triangolo rettangolo HKL avendosi che il rapporto dei cateti $\frac{HL}{KL}$ è la tangente dell'angolo di inclinazione di KH sull'asse delle x, ed essendo HL eguale evidentemente alla differenza delle ordinate delle curve descritte dai punti H e G, ordinate che indichiamo con $f(x)$ e y, e KL eguale ad $1 - y^2$ (ascissa del punto della parabola) ne viene che se il piano della rotella si dispone parallelamente a KH, cioè se si pone a 0° l'indice connesso alla rotella e che scorre sul quadrante connesso al lato AD del parallelogrammo articolato, la curva descritta dalla rotella avrà in ogni punto la tangente parallela a KH, e cioè la derivata dell'ordinata rispetto all'ascissa di un punto di tale curva sarà

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x) - y}{1 - y^2} . \tag{5}$$

Ma se invece si dispone il piano della rotella perpendicolare a KH, cioè se si pone a 90° l'indice suindicato, allora si verrà ad integrare precisamente la (3).

Se lo stesso indice lo si fissa ad un angolo θ qualunque, la cui tangente sia m,

$$m = \operatorname{tg} \theta , \tag{6}$$

verrà ad integrarsi l'equazione più generale

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(f(x) - y) + m(1 - y^2)}{-m(f(x) - y) + (1 - y^2)} , \tag{7}$$

ma di questa, a noi per il nostro scopo, non serve che solo il caso speciale di $m = \infty$.

A compendiare in poche parole la costruzione del nostro apparecchio possiamo dire che esso non è altro che una specie di integrafo di Abakanowicz, in cui però invece di fare che il perno sia fisso in un punto, si fa che questo perno si muova, in corrispondenza al movimento del carrello integrale, su di una parabola.

Se poi, invece che su di una parabola, tal perno lo si fa scorrere su di un'altra curva di equazione

$$x = \Phi(y)$$

connessa rigidamente al rettangolo fondamentale dell'apparecchio, si ha l'integrazione di ogni equazione del tipo

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x) - y}{\Phi(y)}, \tag{8}$$

ovvero (ponendo, come sopra, il piano della rotella in modo da fare un angolo θ con KH)

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(f(x) - y) + m\Phi(y)}{-m(f(x) - y) + \Phi(y)}, \tag{9}$$

dove $\Phi(y)$ è l'ascissa di una curva secondo cui è foggiata un'asta scanalata di ottone connessa rigidamente allo strumento, ed $f(x)$ è l'ordinata di una curva arbitraria disegnata sul foglio da disegno, e sulla quale si fa scorrere la punta del carrello differenziale.

Tutti gli integrafi di tale specie, fra i quali è compreso quello per l'equazione del movimento dei proiettili, possono chiamarsi *integrafi a perno mobile*.

* * *

A completare ora quanto abbiamo detto di sopra, mostriamo come si può, tracciata che lo strumento abbia la curva dell'odografo, costruire la curva della *traiettoria*.

Indicando con X, Y le coordinate di un punto della traiettoria, si hanno, come si sa, le formole

$$\begin{cases} g \,.\, d\mathrm{X} = -v^2\, d\alpha \\ g \,.\, d\mathrm{Y} = -v^2 \operatorname{tg}\alpha \,.\, d\alpha, \end{cases} \tag{10}$$

da cui colle apposizioni (2) si hanno le altre:

$$\begin{cases} g\mathrm{X} = \displaystyle\int \frac{e^{2\alpha}\, dy}{\sqrt{1 - y^2}} \\ \mathrm{Y} = -\displaystyle\int \frac{y}{\sqrt{1 - y^2}}\, d\mathrm{X} \end{cases} \tag{11}$$

dove nella prima, x e y si intendono legati dall'equazione dell'odografo

$$y = F(x) \quad \text{ovvero} \quad x = F_1(y), \tag{12}$$

e nella seconda y e X si intendono legati dall'equazione ottenuta colla integrazione della prima cioè da

$$gX = \varphi(y), \quad \text{ovvero} \quad y = \varphi_1(gX). \tag{13}$$

Cosicchè le (11) sono equivalenti a

$$\begin{cases} gX = \displaystyle\int \frac{e^{2F_1(y)}\,dy}{\sqrt{1 - F_1^2(y)}} \\ gY = -\displaystyle\int \frac{\varphi_1(gX)}{\sqrt{1 + \varphi_1^2(gX)}}\,d(gX). \end{cases} \tag{14}$$

L'integrale della seconda è l'equazione della traiettoria

$$gY = \omega(gX) \tag{15}$$

ovvero anche

$$Y_1 = \omega(X_1). \tag{16}$$

Ciò posto sia data (v. fig. 3) la curva $r = f(x)$ della resistenza, e mediante lo strumento deduciamone l'odografo $y = F(x)$.

Sul medesimo foglio di disegno tracciamo la curva esponenziale servendoci dell'integrafo per equazioni differenziali lineari da me costruito e illustrato in parecchi lavori precedenti [1], e sia essa la curva AE; sia $OE = 1 = 15$ cm.

Dalla curva F possiamo dedurre per punti la curva di ordinata

$$z = \frac{e^{2F_1(y)}}{\sqrt{1 - F_1^2(y)}}$$

procedendo nel seguente modo:

Tracciate da un punto a di F le due coordinate aB, aC, si raddoppii OC in D, e si trovi la corrispondente ordinata DA della curva esponenziale, e indi si riporti A in M con una retta parallela ad x. Con centro B e con un'apertura di compasso eguale ad 1, cioè a 15 cm., si segni il punto N, in modo che sarà $ON = \sqrt{1 - y^2}$, essendo $OB = y$.

Si congiunga NM, e da F, tale che sia $OF = OE = 1 = 15$ cm., si conduca la parallela FP a NM. Con un arco di cerchio di centro O si ri-

[1] E. Pascal, *L'integratore meccanico per le equazioni differenziali lineari di 1° ordine e per altre equazioni differenziali* (Rend. Accad. Lincei (5), tom. 18, 1909, 2° sem.; Giorn. di Batt. (3), tom. 48, 1910); *L'uso e le applicazioni dell'integratore meccanico per equazioni differenziali* (Giorn. di Batt. (3), tom. 49, 1911).

porti B in Q, e il punto a' di coordinate OP, OQ, sarà il richiesto punto trasformato di a. In tal modo possiamo costruire per punti la curva di equazione

$$z = \varphi'(y),$$

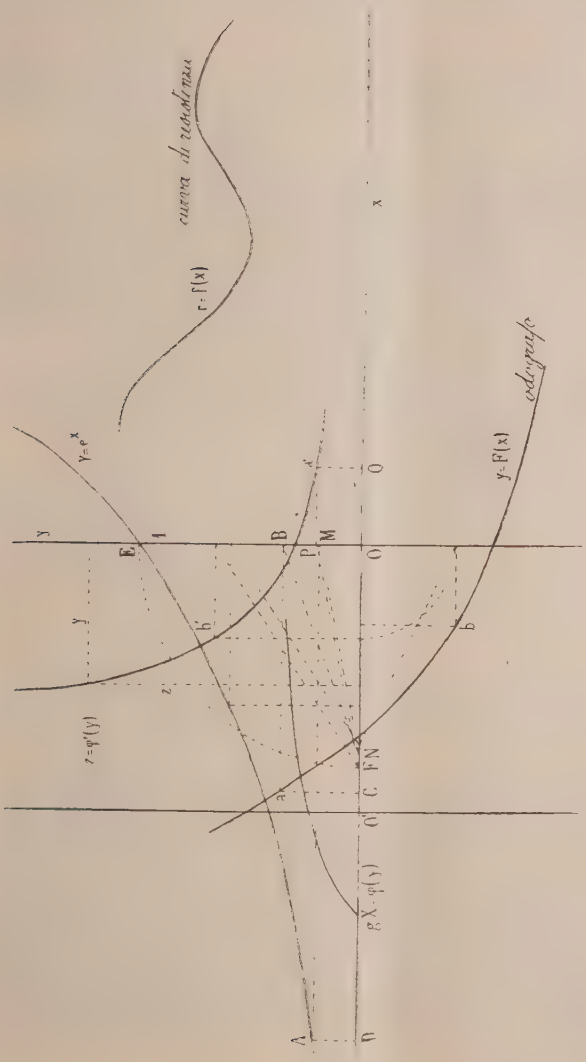


Fig. 3.

per la quale l'antico asse delle x figura ora come asse delle y, e l'antico asse delle y, come asse delle z.

Coll'integrafo per le quadrature di Abdank-Abakanowicz integriamo questa curva e otteniamo la curva di equazione

$$gX = \varphi(y).$$

Ciò fatto passiamo all'altra figura (v. fig. 4).

Da un punto a di quest'ultima curva, tracciate le due coordinate aB, aC, si riporti B in D con un arco di cerchio di centro O. Indi con centro C si faccia $CH = OK = 1 = 15$ cm. e da K si conduca KE parallela a HC.

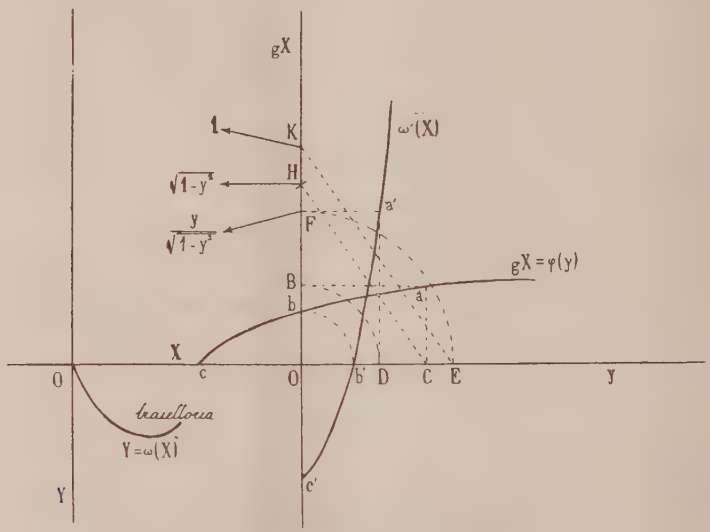


Fig. 4.

Con un arco di cerchio di centro O si riporti E in F ed OF sarà eguale a $\frac{y}{\sqrt{1-y^2}}$.

Il punto a' trasformato di a sarà quello di coordinate OD, OF, e si otterrà così la curva $a'b'c'$, il cui integrale, ottenuto coll'integrafo per le quadrature, sarà la *traiettoria* $Y = \omega(X)$.

Se la resistenza fosse zero, cioè se la curva di resistenza fosse l'asse delle x della figura 3, la curva $a'b'c'$ della figura 4 dovrebbe risultare una retta, cosicchè il suo integrale risulterebbe precisamente una parabola. Quanto più la predetta curva $a'b'c'$ si sposta da una retta, tanto più la traiettoria si sposterà da una parabola.

Meccanica. — *Sulla integrazione dell'equazione delle onde smorzate col metodo delle caratteristiche.* Nota del Corrispondente O. TEDONE.

1. *Alcune formole relative alla teoria delle funzioni di Bessel.* — Poniamo, con notazione abituale,

$$(1)\qquad J_n(x)=\sum_0^\infty{}_i(-1)^i\frac{\left(\frac{x}{2}\right)^{n+2i}}{i!\,(n+i)!}\quad,\quad I_n(x)=\sum_0^\infty{}_i\frac{\left(\frac{x}{2}\right)^{n+2i}}{i!\,(n+i)!}\,,$$

n essendo quindi un numero intero. Vogliamo dimostrare che sussistono le due formole:

$$(2)\qquad \begin{cases} J_1(x)=\displaystyle\int_0^1\frac{J_0[x(1-t)]\,J_1(xt)}{t}\,dt\,,\\ I_1(x)=\displaystyle\int_0^1\frac{I_0[x(1-t)]\,I_1(xt)}{t}\,dt\,, \end{cases}$$

di cui una è conseguenza dell'altra. Consideriamo perciò soltanto la seconda che è quella che noi adopereremo e notiamo che

$$\frac{I_0[x(1-t)]\,I_1(xt)}{t}=\sum_0^\infty{}_i A_i\left(\frac{x}{2}\right)^{1+2i}$$

con

$$A_i=\sum_0^i{}_j\frac{(1-t)^{2j}\,t^{2i-2j}}{j!\,j!(i-j)!\,(i-j+1)!}\,,$$

per cui

$$\int_0^1\frac{I_0[x(1-t)]\,I_1(xt)}{t}\,dt=\sum_0^\infty{}_i B_i\left(\frac{x}{2}\right)^{1+2i}$$

con

$$(3)\qquad B_i=\frac{1}{(2i+1)!}\sum_0^i{}_j\frac{1}{i-j+1}\binom{2j}{j}\binom{2i-2j}{i-j}=$$

$$=\frac{1}{(2i+1)!}\sum_0^i{}_j\frac{1}{j+1}\binom{2j}{j}\binom{2i-2j}{i-j}\,.$$

Le (2) saranno dimostrate se proviamo che

$$(3')\qquad B_i=\frac{1}{i!\,(i+1)!}$$

il che equivale a dimostrare la notevole identità numerica

$$(4)\qquad \binom{2i+1}{i}=\sum_0^i{}_j\frac{1}{j+1}\binom{2j}{j}\binom{2i-2j}{i-j}\,.$$

A questo scopo, teniamo conto che $B_0 = 1$ e che, in conseguenza delle due espressioni (3) di B_i, è

$$B_i - \frac{1}{i(i+1)} B_{i-1} = -\frac{1}{i(i+1)(2i+1)} B_{i-1} + \frac{1}{(2i+1)\,i!\,(i+1)!}$$

ossia

$$B_i - \frac{2}{(i+1)(2i+1)} B_{i-1} = \frac{1}{(2i+1)\,i!\,(i+1)!}. \tag{5}$$

Queste equazioni (5) sono soddisfatte dai valori (3′) delle B_i e fissato il valore di $B_0 = 1$, non ammettono alcun'altra soluzione. Dunque ecc.

2. *Inversione di alcuni integrali.* — Trascurando di occuparci della prima delle (2) dalla quale, del resto, si ricavano analoghe conseguenze che dalla seconda, osserviamo che a quest'ultima si può dare la forma

$$I_1(x_1 - x_0) = \int_{x_0}^{x_1} \frac{I_0(x_1 - x)\, I_1(x_0 - x)}{x_0 - x}\, dx \tag{2′}$$

e mostra subito, con l'aiuto della nota formola d'inversione d'integrali di Dirichlet, che le due equazioni:

$$\Phi(x_0) - \Phi(0) = \int_0^{x_0} \varphi(x)\, I_0(x_0 - x)\, dx \tag{6}$$

$$\varphi(x_0) = \Phi'(x_0) - \int_0^{x_0} [\Phi(x) - \Phi(0)]\, \frac{I_1(x_0 - x)}{x_0 - x}\, dx \tag{7}$$

sono l'una conseguenza dell'altra. Ciascuna di esse è un'equazione integrale di cui l'altra offre la soluzione.

Proponiamoci ora di trovare la funzione $\varphi(x)$ che soddisfa all'equazione

$$\Phi(x_0) = \int_0^{x_0} \varphi(x)\, I_1(x_0 - x)\, dx \tag{8}$$

in cui, per semplicità, abbiamo, senz'altro, indicato con $\Phi(x_0)$ una funzione nota che si annulla per $x_0 = 0$ insieme alla derivata prima. Perciò integriamo, una volta, l'equazione (8), rispetto ad x_0 da 0 ad x_0 ed un'altra volta, deriviamola rispetto alla stessa variabile. Si trovano così le due equazioni:

$$\int_0^{x_0} \varphi(x)\, I_0(x_0 - x)\, dx - \int_0^{x_0} \varphi(x)\, dx = \int_0^{x_0} \Phi(x)\, dx, \tag{9}$$

$$\Phi'(x_0) = \int_0^{x_0} \varphi(x)\, I_1'(x_0 - x)\, dx = \tag{10}$$

$$= \int_0^{x_0} \varphi(x) \left[I_0(x_0 - x) - \frac{I_1(x_0 - x)}{x_0 - x} \right] dx.$$

Da queste due equazioni si ottiene l'altra

$$\int_0^{x_0} \varphi(x)\,\frac{I_1(x_0-x)}{x_0-x}\,dx - \int_0^{x_0}\varphi(x)\,dx = \int_0^{x_0} \Phi(x)\,dx - \Phi'(x_0)$$

la quale, moltiplicata per $I_0(x_1-x_0)\,dx_0$ ed integrata, rispetto ad x_0, fra 0 ed x_1, ci dà

$$\int_0^{x_1}\varphi(x)\,I_1(x_1-x)\,dx - \int_0^{x_1} I_0(x_1-x_0)\,dx_0 \int_0^{x_0}\varphi(x)\,dx =$$

$$= \int_0^{x_1} I_0(x_1-x_0)\,dx_0\left[\int_0^{x_0}\Phi(x)\,dx - \Phi'(x_0)\right] =$$

$$= -\Phi(x_1) + \int_0^{x_1}\Phi(x)\,dx\left[\int_x^{x_1} I_0(x_1-x_0)\,dx_0 - I_1(x_1-x)\right].$$

E questa equazione con l'aiuto della data (8), diventa

$$(11)\qquad \int_0^{x_1} I_0(x_1-x_0)\,dx_0 \int_0^{x_0}\varphi(x)\,dx = 2\,\Phi(x_1) +$$

$$+ \int_0^{x_1}\Phi(x)\,dx\left[I_1(x_1-x) - \int_x^{x_1} I_0(x_1-x_0)\,dx_0\right].$$

Essa è dello stesso tipo della (6): e possiamo avere, quindi, facilmente, prima $\int_0^{x_1}\varphi(x)\,dx$ e poi $\varphi(x_1)$. Si ottiene la funzione $\varphi(x)$, per via più semplice, osservando che, a causa della (9),

$$\frac{d}{dx_1}\int_0^{x_1} I_0(x_1-x_0)\,dx_0\int_0^{x_0}\varphi(x)\,dx = \frac{d}{dx_1}\int_0^{x_1}\varphi(x)\,dx\int_x^{x_1} I_0(x_1-x_0)\,dx_0 =$$

$$= \int_0^{x_1}\varphi(x)\,I_0(x_1-x)\,dx = \int_0^{x_1}\varphi(x)\,dx + \int_0^{x_1}\Phi(x)\,dx.$$

Basta, perciò, derivare la (11) due volte rispetto ad x_1 per avere

$$(12)\qquad \varphi(x_1) = -\Phi(x_1) + 2\Phi''(x_1) - \frac{d}{dx_1}\int_0^{x_1}\Phi(x)\,\frac{I_1(x_1-x)}{x_1-x}\,dx.$$

3. *Integrazione dell'equazione delle onde smorzate.* — L'equazione delle onde smorzate è l'equazione

$$(13)\qquad c^2\Delta^2\psi = \alpha^2\,\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} + 2\beta\,\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

con c^2, α^2 e β costanti positive; ed è l'equazione che regge la propagazione delle onde in un mezzo dispersivo. La difficoltà sostanziale della integrazione della (13) col metodo delle caratteristiche consiste nell'inversione di un certo integrale, precisamente nell'inversione di un integrale del tipo (8),

e che fin'ora era stata conseguita ricorrendo ai teoremi più generali come quelli del Volterra. Noi parliamo dell'equazione delle onde smorzate perchè questa è la più rappresentativa del suo tipo. In effetti, contemporaneamente alla (13), noi eseguiamo l'integrazione di ogni equazione lineare a coefficienti costanti che contiene le derivate seconde come la (13), ma che può contenere anche tutte le derivate prime e la funzione incognita.

Ponendo, nella (13), $\psi = e^{-\frac{\beta}{\alpha^2}t}\varphi$, e cambiando proporzionalmente x, y, z, t, possiamo ridurre la (13) alla forma

$$\Delta^2\varphi - \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} + \varphi = 0 . \tag{14}$$

È di questa equazione che ora noi vogliamo occuparci. Se indichiamo con Σ una varietà regolare e chiusa nello spazio lineare a quattro dimensioni (x, y, z, t) e poniamo

$$\mathrm{D}\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\cos nz - \frac{\partial\varphi}{\partial t}\cos nt , \tag{15}$$

per cui $\mathrm{D}\varphi$ è il simbolo di derivata conormale a Σ, ossia della derivata nella direzione simmetrica alla direzione normale (interna) a Σ rispetto all'asse t, secondo la notevole denominazione ed osservazione del d'Adhémar, vale il teorema di reciprocità, per la (14), nello spazio ricordato (x, y, z, t),

$$\int_\Sigma [\varphi' \mathrm{D}\varphi - \varphi \mathrm{D}\varphi'] \, d\Sigma = 0 , \tag{16}$$

in cui φ e φ' sono due integrali della (14) regolari nell'interno e sulla varietà Σ.

Sia ora Σ una varietà regolare aperta che sia incontrata in un punto solo da ogni parallela all'asse t quando non si riduca ad una porzione di varietà cilindrica con le generatrici parallele allo stesso asse. Consideriamo quindi una porzione S_4' dello spazio (x, y, z, t) limitata dalla varietà conica C:

$$a(t_1 - t) = \sqrt{(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2} = r ,$$

dove x_1, y_1, z_1, t_1 sono le coordinate di un punto fisso, dalla varietà cilindrica c:

$$(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2 = \varepsilon^2 ,$$

ε essendo una quantità che poi faremo tendere a zero e da una porzione di Σ; e supponiamo, per fissare le idee, che in S_4' sia $t_1 \geq t$. Applicando la (16) in questa regione, nell'ipotesi che φ sia un integrale della (14)

regolare in tutta la regione S_4 che si ottiene da S'_4 facendo tendere ε a zero, mentre

$$\varphi' = \left(\frac{t_1 - t}{r} - 1\right) \frac{I_1\left[\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}\right]}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}}, \tag{17}$$

al limite, si ottiene subito la formola

$$4\pi \int_{t_0}^{t_1} \varphi(x_1, y_1, z_1, t)\, I_1(t_1 - t)\, dt = \int_{\Sigma} [\varphi\, D\varphi' - \varphi'\, D\varphi]\, d\Sigma, \tag{18}$$

t_0 indicando il valore di t nel punto d'incontro di Σ con la retta $x = x_1$, $y = y_1$, $z = z_1$ del nostro spazio a quattro dimensioni. Essendo la (18) del tipo della (8), basta applicare la formola (12), per ottenere $\varphi(x_1, y_1, z_1, t_1)$. Si trova così

$$\varphi(x_1, y_1, z_1, t_1) = -\Phi + 2\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t_1^2} - \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{t_0}^{t_1} \Phi \frac{I_1(t_1 - t)}{t_1 - t}\, dt. \tag{19}$$

dove Φ ora rappresenta il secondo membro di (18) diviso per 4π.

Chimica. — *Paranitroaniline ortoalogenate e loro derivati.* Nota del Socio G. Körner e del dott. Contardi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Flusso di energia e velocità di gruppo.* Nota di Maria Ferrari, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Il Reynolds, prendendone il concetto da Stokes, considerò (1) e determinò in modo preciso il flusso di energia meccanica dovuto a treni d'onde propagantesi, con velocità poco diverse, in un liquido infinitamente profondo; e chiamò *velocità di gruppo* quella corrispondente a tale flusso.

Lord Rayleigh rilevò poi (2) il significato cinematico della velocità di gruppo, ed estese l'indagine di Reynolds, stabilendo che, per tutte le onde irrotazionali, in un canale di qualsiasi profondità, la velocità con cui si propaga l'energia sempre coincide colla velocità di gruppo.

Egli raggiunse questo risultato mediante indipendente e diretto calcolo della energia e del suo flusso da un lato, della velocità di gruppo dall'altro.

(1) *On the rate of progression of groups of waves and the rate at which energy is transmithed by waves*, Sc. Papers, vol. I, 1869-1882 (Nature, 1877).

(2) Theory of Sound, 1877; *On progressive waves*, Sc. Paper, vol. I (1869-1881) (Proc. Lond. Math Soc., 1877).

Ebbe però l'intuizione, chiaramente espressa alla fine della citata Memoria, che vi sia fra i due elementi un qualche legame più intimamente rispondente alla natura del fenomeno e constatabile senza calcoli formali.

Le indagini sistematiche sul flusso di energia, instituite in seguito da Poynting, Wien e Volterra, schiudono la via a soddisfare il desiderato di Lord Rayleigh. Tale appunto è lo scopo delle presente Nota.

1. *Generalità concernenti la localizzazione e il flusso dell'energia.* — Supponiamo di conoscere, per un determinato tipo di fenomeni fisici o meccanici, la legge con cui è distribuita la energia nei varî punti del campo S, nel quale il fenomeno si svolge. Si vuol dire con ciò che è assegnata come funzione del posto e del tempo la densità ε di tale distribuzione di energia; per modo che $\varepsilon d\mathrm{S}$ rappresenta la quantità di energia contenuta (ad un generico istante t) nell'elemento $d\mathrm{S}$.

Siamo così in grado di esprimere la variazione di essa durante un tempuscolo dt, che è

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} d\mathrm{S}\, dt .$$

2. È sempre possibile (ed in infiniti modi) di determinare un vettore χ, funzione uniforme dei punti del nostro campo, per il quale sia (in ogni tempo t)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \chi = 0 . \tag{1}$$

Un tale vettore si può interpretare come *corrente o flusso di energia.*

Introduciamo infatti un nuovo vettore $\mathbf{U}$ legato a χ dalla relazione

$$\chi = \varepsilon \mathbf{U} \tag{2}$$

e confrontiamo la

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} (\varepsilon \mathbf{U}) = 0 ,$$

immediata conseguenza della (1), colla nota equazione di continuità.

È chiaro allora che, assimilando ε alla densità di un fluido materiale in movimento, $\mathbf{U}$ si identifica alla sua velocità; rimane perciò giustificata la interpretazione di χ.

3. *Osservazione.* — La (1) determina una distribuzione vettoriale a meno di un vettore solenoidale. Si può quindi, trovata una espressione per la corrente di energia, ricavarne infinite altre, tutte egualmente soddisfacenti la (1) e perciò suscettibili di una eguale interpretazione, sovrapponendo un'arbitraria distribuzione solenoidale.

4. *Flusso assoluto e flusso relativo.* — Le considerazioni finora istituite valgono manifestamente qualunque sia il sistema di assi $Oxyz$ a cui

si intende riferita la specificazione del posto nel campo. Ne rimangono subordinate la funzione $\varepsilon(x, y, z, t)$ e conseguentemente il flusso $\chi\left(e\mathbf{U} = \frac{1}{\varepsilon}\chi\right)$.

Non è difficile ricercare come si comportino densità e flusso quando si passi dal triedro $Oxyz$ ad altro triedro $\Omega x^* y^* z^*$ dotato rispetto al primo di moto qualunque. Per la densità è sufficiente osservare che, essendo ε in un determinato posto indipendente dagli assi di riferimento, essa conserva lo stesso valore; o, più precisamente, la $\varepsilon^*(x^*, y^*, z^*, t)$ non è altro che la ε in cui sia materialmente sostituito alle coordinate x, y, z, le loro espressioni in termini di x^*, y^*, z^*, t. Rispetto al flusso, ricordando la (2), si vede evidentemente che la modificazione subìta da χ si può tutta riportare a quella subìta dal fattore $\mathbf{U}$; e per quest'ultima basta ricorrere a ben note considerazioni di cinematica.

Infatti la nuova determinazione $\mathbf{U}^*$, riferentesi agli assi $\Omega x^* y^* z^*$ deve essere legata ad $\mathbf{U}$ (velocità riferita al primitivo sistema $Oxyz$) della formola fondamentale del moto relativo

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}^* + \tau, \tag{3}$$

τ indicando la velocità di trascinamento (del posto che si considera) dovuta al moto del triedro $\Omega x^* y^* z^*$ rispetto agli assi $Oxyz$.

5. Non sarà inutile aggiungere che il vettore τ è funzione soltanto di t, se il triedro $\Omega x^* y^* z^*$ è animato di moto traslatorio; che se invece $\Omega x^* y^* z^*$ fosse animato di moto rigido qualsiasi, e fossero $\mathbf{v}_0$ e ω le caratteristiche del moto rispetto al centro di riduzione Ω, si avrebbe nel posto generico P,

$$\tau = \mathbf{v}_0 + \omega \wedge (\Omega - \mathrm{P}).$$

La (3) assegna così in ogni caso la modificazione da apportarsi ad $\mathbf{U}$ e, di conseguenza, al flusso χ, quando si cambiano gli assi di riferimento.

6. *Caso stazionario.* — Quando si tratta di fenomeni aventi comportamento stazionario rispetto ad un determinato riferimento, la densità di energia, in quanto espressa mediante le corrispondenti coordinate, deve naturalmente ritenersi indipendente dal tempo. La (1) si riduce allora a

$$\operatorname{div} \chi = 0$$

e si può quindi (a meno della solita distribuzione solenoidale) assumere

$$\chi = 0,$$

ossia riguardare nullo il flusso di energia.

7. *Caso periodico.* — Supponiamo, più generalmente, che rispetto ad un generico riferimento il considerato fenomeno e, con esso, la densità ε del-

l'energia sia funzione periodica di t, di periodo T. Sarà in tal caso $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ pure funzione periodica, di *valor medio nullo*.

Ora dalla (1), indicando con [ ] i valori medî di una generica funzione di t, si ha

$$\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right] + \operatorname{div}[\chi] = 0 .$$

Ne consegue

$$\operatorname{div}[\chi] = 0$$

e quindi (a meno della solita distribuzione solenoidale)

$$[\chi] = 0 ,$$

ed ancora

$$[U] = 0 .$$

Il fatto che il flusso χ risulta di valor medio nullo ha particolare importanza fisica ravvicinando (per quanto concerne il comportamento globale) questi fenomeni a quelli stazionarî.

Manca infatti in entrambi i casi un vero e proprio trasporto di energia; ed il flusso attraverso una generica sezione è da ritenersi: o rigorosamente nullo (caso stazionario) od oscillante nei due sensi; per modo che nella media si stabilisce un compenso (caso periodico).

8. *Onde semplici in un canale rettilineo.* — Consideriamo un canale a fondo orizzontale e sponde verticali col medesimo stato di moto in tutti i piani paralleli alle sponde.

Limitiamoci a due dimensioni e riferiamoci ad assi fissi, assumendo l'asse OX orizzontale coincidente col fondo del canale, l'asse OY verticale verso l'alto. Siano $z = x + iy$ $(i = \sqrt{-1})$ l'affissa di una particella qualunque P (del liquido che occupa il canale), u, v le componenti della sua velocità, $w = u - iv$.

Se si tratta, in particolare, di onde irrotazionali (di tipo permanente) le quali si propaghino nel senso delle x positive con velocità costante c, si può, secondo la classica teoria di prima approssimazione, attribuire a w l'espressione [1]

$$w = \alpha \cos k(z - ct + \beta) \tag{4}$$

dove α è una costante (reale, infinitesima) *a priori* arbitraria che dipende

[1] Ciò risulta assai facilmente, dando mediante la rappresentazione complessa forma alquanto più compendiosa ai risultati ben noti. Di questa forma si è valso sistematicamente il prof. Levi-Civita nelle lezioni sulla teoria delle onde tenute lo scorso anno nella R. Università di Padova.

dall'altezza dell'onda, β è pure costante (reale, arbitraria) e k è legato a c dalla equazione di Airy

$$c^2 = \frac{gh}{R} \operatorname{tang} h.hk. \tag{5}$$

(g accelerazione di gravità, h profondità media del canale).

9. *Gruppi di onde e relativa velocità.* — Consideriamo ora un insieme, gruppo o treno, di n onde semplici dotate ciascuna di velocità propria.

Nei limiti della teoria di prima approssimazione, esse si possono sovrapporre, pur seguitando a rimanere soddisfatte tutte le condizioni dinamiche. La espressione della velocità nel moto risultante dalla sovrapposizione sarà del tipo

$$w = \sum_1^n{}_r \alpha_r \cos k_r (z - c_r t + \beta_r) \tag{6}$$

con ovvio significato delle lettere.

Rileviamo che, mentre ciascuno dei moti ondosi componenti ha carattere permanente rispetto ad un osservatore animato dalla corrispondente velocità di propagazione, non esiste, in generale, alcun osservatore (alcun sistema $\Omega x^* y^*$) rispetto a cui il moto del gruppo appaia stazionario, od anche soltanto periodico.

10. Proviamoci infatti a porre

$$\begin{cases} x^* = x - \nu t, \\ y^* = y, \end{cases} \tag{7}$$

essendo ν la velocità di traslazione dei nuovi assi $\Omega x^* y^*$; e sostituiamo nelle (6) l'affissa z mediante la sua espressione

$$x^* + iy^* + \nu t = z^* + \nu t,$$

desunta dalla (7). Avremo

$$w = \sum_1^n{}_r \alpha_r \cos \{ k_r z^* - k_r (\nu - c_r) t + \beta_r \}, \tag{8}$$

e ci sarà periodicità rispetto al tempo solo quando i coefficienti di t nei varî termini sieno tra loro commensurabili.

In particolare — a questo limiteremo la nostra indagine — quando i suddetti coefficienti risultino tutti eguali.

Ciò esige che si abbia, per qualunque r,

$$k_r (\nu - c_r) = \text{cost} \qquad (r = 1, 2, \ldots, n). \tag{9}$$

Se $n = 2$, se cioè si tratta di un gruppo risultante dalla sovrapposizione di due sole onde semplici, è manifestamente sempre possibile determinare una ν per la quale la precedente condizione risulti soddisfatta.

11. Per n qualunque il fenomeno non si presenta più allo stesso modo, e una completa discussione non è troppo semplice. Se però si suppone che le c_r, e di conseguenza le k_r in base alla (5), sieno molto vicine fra loro, e precisamente così vicine da poterne trattare i divarii come quantità di primo ordine, riesce possibile soddisfare alle (9), qualunque sia il numero n delle onde che compongono il gruppo. Infatti, per l'ipotesi, le c si potranno presentare sotto la forma

$$c + \gamma_r \, dc \, ,$$

essendo c un loro valore medio, le γ_r costanti arbitrarie e dc trattabile alla stregua dei differenziali. Ne consegue

$$k_r = k + \frac{dk}{dc} \gamma_r \, dc \qquad (r = 1 \, , 2 \, , \ldots \, n) \, ;$$

e la (9) diviene in conformità, a meno di termini in dc^2:

$$k(\nu - c) + \left\{ (\nu - c) \frac{dk}{dc} - k \right\} \gamma_r \, dc = \text{cost}$$

che fornisce per ν l'espressione

$$\nu = \frac{d(kc)}{dk}$$

rilevata da Lord Rayleigh, e da lui chiamata *velocità di gruppo*.

12. *Teorema di Reynolds.* — Applichiamo ad un gruppo di onde semplici (di velocità poco diversa) le considerazioni energetiche svolte nei numeri 1-7.

Rispetto agli assi $\Omega x^* y^*$, animati della velocità ν, il regime di moto ha carattere periodico. Si può dunque ritenere nullo (n. 7) il valore medio del flusso di energia meccanica, dovuto al nostro moto ondoso, in quanto si riferisca a tali assi. Sarà nullo, in conseguenza, il valor medio $[\mathbf{U}^*]$ della corrispondente velocità.

D'altra parte la velocità assoluta $\mathbf{U}$, riferita cioè ad assi immobili sul fondo, è legata ad $\mathbf{U}^*$ dalla formola generale (3). Nel caso attuale la velocità di trascinamento τ non è altro che la velocità di gruppo, cioè $\nu . \mathbf{J}$, $\mathbf{J}$ rappresentando un vettore unitario nel senso positivo dell'asse OX.

Si ha dunque

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}^* + \nu \mathbf{J}$$

e, prendendo i valori medî,

$$[\mathbf{U}] = \nu \mathbf{J} \, ;$$

da cui apparisce che la velocità (media) con cui si trasporta l'energia, coincide colla velocità di gruppo. C. d. d.

Matematica. — *Sulla equivalenza dei poliedri.* Nota del prof. Onorato Nicoletti, presentata dal Socio U. Dini.

Due poliedri P , P′ (o due aggregati poliedrici) si dicono, come è noto, *equivalenti*, quando è possibile decomporli in un numero finito di poliedri congruenti (equivalenza per somma) oppure quando sono differenza di due tali aggregati (equivalenza per differenza). Se P , P′ sono due tali aggregati, tra i loro angoli diedri ed il diedro piatto deve aver luogo, come il Dehn ha dimostrato, almeno una relazione lineare omogenea a coefficienti razionali; e poichè si hanno esempî di aggregati poliedrici di ugual volume, per i quali nessuna tale relazione può aver luogo, è chiaro che l'uguaglianza di volume di due aggregati poliedrici non è condizione sufficiente per la loro equivalenza (1).

Ma è facile vedere (riprendendo e completando i ragionamenti del Dehn) che, se due aggregati poliedrici P e P′ sono equivalenti, non solo i loro angoli diedri e l'angolo piatto, ma, in generale, anche i loro spigoli sono legati da una o più relazioni lineari omogenee a coefficienti interi; è possibile inoltre caratterizzare in modo semplice e notevole il sistema di tali relazioni. Si ottengono in tal guisa per l'equivalenza di due aggregati poliedrici, oltre quelle del Dehn, altre condizioni *necessarie*, delle quali, conviene dirlo esplicitamente, l'uguaglianza di volume non è, in generale, conseguenza. Aggiungendo questa ulteriore condizione, si ottiene un sistema di condizioni necessarie e sufficienti per l'equivalenza di due aggregati poliedrici? A questa interessante questione non mi è riuscito di rispondere.

Mi permetto di comunicare alla R. Accademia i risultati della mia ricerca, riserbandomi di darne in altro luogo le dimostrazioni.

1. Sia P un poliedro od un aggregato di poliedri, e siano $s_1 , s_2 , \dots s_n$ le misure dei suoi spigoli, $\sigma_1 , \sigma_2 , \dots \sigma_n$ quelle degli angoli diedri corrispondenti (essendo ad es. π la misura del diedro piatto). Diremo che il *modulo* $\{s_1 , s_2 , \dots s_n\} \equiv \{S\}$ degli spigoli del poliedro P ha la dimensione r e scriveremo anche $[S] = r$, quando tra le $s_1 , s_2 , \dots s_n$ hanno luogo $n - r$ e non più relazioni lineari omogenee, indipendenti, a *coefficienti razionali*, o, ciò che è lo stesso, quando le $s_1 , s_2 , \dots s_n$ possono esprimersi linearmente ed omogeneamente, con *coefficienti razionali*, per r quantità $\xi_1 , \xi_2 , \dots \xi_r$, ma questo non è possibile per valori minori di r. Analogamente, detta s

(1) Cfr. Dehn, *Ueber dem Rauminhalt* (Math. Annalen, Bd 55, S. 465). Per la bibliografia sull'argomento consulta: Amaldi, *Sulla teoria della equivalenza* in *Questioni riguardanti le matematiche elementari* di F. Enriques (Bologna, Zanichelli, 1912, vol. I, pp. 173-190).

la dimensione del modulo $\{\Sigma\} \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \ldots \sigma_n\}$ dei diedri di P, le σ_1, $\sigma_2, \ldots \sigma_n$ si esprimeranno linearmente ed omogeneamente, ancora con coefficienti razionali, per s quantità $\eta_1, \eta_2, \ldots \eta_s$.

Consideriamo ora l'espressione $\sum_1^n{}_i s_i \sigma_i$; esprimendo le s_i per le ξ, le σ_i per le η, essa diventa una forma bilineare, a coefficienti razionali, nelle ξ e nelle η, e può *razionalmente* ridursi ad una forma normale $\sum_1^\alpha{}_t f_t \varphi_t$ (con $\alpha \leq r$, $\alpha \leq s$), essendo le $f_1 \ldots f_\alpha$ $(\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_\alpha)$ delle combinazioni lineari omogenee, *indipendenti ed a coefficienti razionali*, delle $s_1 \ldots s_n$ (delle $\sigma_1 \ldots \sigma_n$). In altre parole, ciascuna $f_t(\varphi_t)$ appartiene al modulo $\{S\}$ $(\{\Sigma\})$ ed i moduli $\{F\} = \{f_1 f_2 \ldots f_\alpha\}$, $\{\Phi\} = \{\varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_\alpha\}$ hanno la dimensione α.

Una tale forma *ridotta* $\sum_1^\alpha{}_t f_t \varphi_t$ è determinata a meno di una sostituzione lineare omogenea, non degenere, a *coefficienti razionali*, sulle $f_1, f_2, \ldots f_\alpha$ e della contragrediente sulle $\varphi_1 \ldots \varphi_\alpha$; il numero α dei suoi termini si dirà il rango del poliedro (o dell'aggregato poliedrico) P, i segmenti $f_1 \ldots f_\alpha$, ed i diedri $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_\alpha$ *segmenti* e *diedri caratteristici*.

Ad es., un poliedro regolare, per il quale sia s il numero degli spigoli, l la misura dello spigolo, λ quella del diedro, ha come forma ridotta $sl\lambda$; un prisma, di cui sia l lo spigolo, $s_1, s_2, \ldots s_n$ i lati di una base, ha come forma ridotta $\left(\sum_1^n{}_i s_i + l(n-2)\right)\pi = f\pi$; un tetraedro trirettangolo isoscele, di cui si dica l la misura dello spigolo di un diedro retto ed α' il diedro acuto (che è incommensurabile con π) ha come forma ridotta

$$3l\sqrt{2}\,\alpha' + 3l\frac{\pi}{2}, \text{ ecc.}$$

2. Ciò premesso, siano P e P′ due aggregati poliedrici equivalenti (per somma o per differenza), si dicano α, α' i loro ranghi, $\sum_1^\alpha{}_t f_t \varphi_t$, $\sum_1^{\alpha'}{}_u f'_u \varphi'_u$ due loro forme ridotte. Un ragionamento analogo a quello del Dehn dimostra il teorema fondamentale:

Tra i segmenti caratteristici dei due aggregati poliedrici hanno luogo una o più relazioni lineari omogenee a coefficienti razionali interi (1). *Tutte le relazioni di tale forma siano le*

$$\Theta_i(f, f') = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots q < \alpha + \alpha'). \tag{1}$$

È possibile determinare un sistema fondamentale di soluzioni razionali

(1) Può fare eccezione il solo caso in cui si abbia $\alpha = \alpha' = 1, \varphi = \varphi' = \pi$.

intere delle (1) $f_t^{(\rho)}$, $f_u'^{(\rho)}$ $(\rho = 1, 2, \dots, \alpha + \alpha' - q)$, *per le quali valgano le congruenze*

$$(2) \qquad \sum_1^{\alpha}{}_t f_t^{(\rho)} \varphi_t \equiv \sum_1^{\alpha'}{}_u f_u'^{(\rho)} \varphi_u' \pmod{\pi}.$$

Si trae di qui una disuguaglianza notevolissima. Dalle (1) segue che il modulo $\{f, f'\}$ ha la dimensione $\alpha + \alpha' - q$; dalle (2) segue analogamente che il modulo $\{\varphi, \varphi', \pi\}$ ha una dimensione non maggiore di $q + 1$; si ha dunque (indicando sempre il simbolo $[M]$ la dimensione di un modulo $\{M\}$) la disuguaglianza;

$$(A) \qquad [f, f'] + [\varphi, \varphi', \pi] \leq \alpha + \alpha' + 1.$$

Sia ora ad es.: $\alpha \geq \alpha'$; osservando che è:

$$(3) \qquad [f, f'] \geq [f] \geq \alpha \quad ; \quad [\varphi, \varphi', \pi] \geq [\varphi] \geq \alpha,$$

e quindi

$$[f, f'] + [\varphi, \varphi', \pi] \geq 2\alpha,$$

dalla (A) si trae:

$$\alpha' \leq \alpha \leq \alpha' + 1:$$

cioè il teorema:

Due aggregati poliedrici equivalenti hanno ranghi uguali oppure differenti di una unità.

3. Una discussione, un po' minuta, ma senza difficoltà, dimostra il teorema seguente:

Siano P, P' *due aggregati poliedrici equivalenti;* α, α' *(con* $\alpha \geq \alpha'$*) i loro ranghi,* $\sum_1^{\alpha}{}_\rho f_\rho \varphi_\rho$, $\sum_1^{\alpha'}{}_\sigma f_\sigma' \varphi_\sigma'$ *due loro forme ridotte. Sono possibili solo i casi seguenti:*

I) È $\alpha = \alpha'$ *ed il diedro piatto* π *non appartiene al modulo dei diedri caratteristici dei due aggregati poliedrici* (1). *I due aggregati hanno forme ridotte identiche (o razionalmente equivalenti)*

$$(I) \qquad (P) \sum_1^{\alpha}{}_\rho f_\rho \varphi_\rho \quad ; \quad (P') \sum_1^{\alpha}{}_\rho f_\rho \varphi_\rho. \qquad (\pi \not\equiv 0 \pmod{\{\varphi_1 \dots \varphi_\alpha\}}).$$

II) *È ancora* $\alpha = \alpha'$ *ed il diedro piatto appartiene al modulo* $\{\Phi, \Phi'\}$. *Sono allora possibili due ipotesi:*

(1) Non esiste cioè alcuna relazione lineare omogenea a coefficienti interi tra le $\varphi_1 \dots \varphi_\alpha$, $\varphi_1' \dots \varphi_{\alpha'}'$ e π.

a) *il diedro piatto non appartiene nè al modulo* $\{\Phi\}$, *nè al modulo* $\{\Phi'\}$. *Come forme ridotte dei due aggregati possono prendersi le forme*

$$(\mathrm{II})_1 \qquad (\mathrm{P})\ \sum_1^{\alpha}{}_{\rho} f_\rho \varphi_\rho \quad ; \quad (\mathrm{P}')\ \sum_1^{\alpha} f_\rho(\varphi_\rho + k_\rho \pi) \qquad (\pi \not\equiv 0 \pmod{\{\Phi\}})$$

essendo le k_ρ *numeri razionali, non tutti nulli*;

b) *il diedro piatto appartiene ad uno dei due moduli* $\{\Phi\}$, $\{\Phi'\}$; *appartiene allora anche all'altro. Come forme ridotte dei due aggregati possono prendersi le due*

$$(\mathrm{II})_2 \qquad (\mathrm{P})\ \sum_1^{\alpha-1}{}_{\rho} f_\rho \varphi_\rho + f_\alpha \pi \quad ; \quad (\mathrm{P}')\ \sum_1^{\alpha-1}{}_{\rho} f_\rho \varphi_\rho + f'_\alpha \pi$$

$$(\pi \not\equiv 0 \pmod{\{\varphi_1 \dots \varphi_{\alpha-1}\}}) .$$

III) *È* $\alpha = \alpha' + 1$, *come forme ridotte dei due aggregati poliedrici possono prendersi*

$$(\mathrm{P})\ \sum_1^{\alpha-1}{}_{\rho} f_\rho \varphi_\rho + f_\alpha \pi \quad ; \quad (\mathrm{P}')\ \sum_1^{\alpha-1}{}_{\rho} f_\rho \varphi_\rho ; \qquad (\pi \not\equiv 0 \ (\mathrm{modd}\ \{\varphi_1 \dots \varphi_{\alpha-1}\})) .$$

E tutti questi casi sono effettivamente possibili.

Se in particolare è $\alpha' = 1$, si hanno i casi seguenti:

(I)*	(P) $f\varphi$	, (P′) $f\varphi$	, $[\varphi , \pi] = 2$
$(\mathrm{II})_1$*	(P) $f\varphi$	, (P′) $f(\varphi + k\pi)$	, $[\varphi , \pi] = 2$, k raz$^{\mathrm{le}} \neq 0$
$(\mathrm{II})_2$*	(P) $f\pi$	, (P′) $f'\pi$	
(III)*	(P) $f_1\varphi + f_2\pi$	, (P′) $f_1\varphi$	, $[\varphi , \pi] = 2$.

4. Esempii. — *a*) Abbiamo visto che un prisma ha come forma ridotta $f\pi$, con $f = \Sigma s_i + l(n-2)$; ne segue:

Un poliedro equivalente ad un prisma ha il rango 1 *e* π *come angolo caratteristico.*

E questo si verifica subito negli esempî noti di poliedri equivalenti ad un prisma (tetraedri di Hill, piramide di Iuel).

b) *Se un aggregato poliedrico è equivalente alla somma di un numero finito di aggregati simili ad esso, ha il rango* 1 *e* π *come angolo caratteristico.*

Questa proposizione vale in particolare quando P possa decomporsi in m^3 ($m \geq 2$) aggregati simili ad esso nel rapporto $\frac{1}{m}$ di similitudine.

E si verifica agevolmente che i tetraedri di Hill, la piramide di Iuel possono decomporsi in tal modo.

c) Gli angoli diedri dei poliedri regolari, diversi dal cubo, sono incommensurabili con π. Ne segue:

Due poliedri regolari equivalenti sono congruenti.

Un poliedro regolare, diverso dal cubo, non può essere equivalente ad un aggregato di poliedri regolari della stessa specie.

d) In un tetraedro trirettangolo isoscele l'angolo diedro acuto α' è legato al diedro α del tetraedro regolare dalla relazione

$$2\alpha' + \alpha = \pi$$

ed è quindi, come α, incommensurabile con π. Ne segue:

Un aggregato di tetraedri trirettangoli isosceli non può essere equivalente ad un prisma.

Un aggregato di tetraedri trirettangoli isosceli non è mai equivalente ad un aggregato di tetraedri regolari.

e) Si consideri in un cubo di lato l un vertice A e gli altri B, C, D opposti ad A nelle tre faccie che concorrono in A. Congiungendo questi quattro vertici, il cubo viene diviso in un tetraedro regolare di lato $l\sqrt{2}$ ed in quattro tetraedri trirettangoli isosceli di lato l. La forma ridotta del cubo è $6l\pi$; per l'aggregato considerato si ha

$$\Sigma s_i \sigma_i = 6l\sqrt{2}\,\alpha + 4\left(3l\frac{\pi}{2} + 3l\sqrt{2}\,\alpha'\right)$$

ed avendosi $2\alpha' + \alpha = \pi$, la forma ridotta di esso aggregato è

$$6l(1+\sqrt{2})\,\pi\,;$$

si ha dunque il caso $(\mathrm{II})_2^*$ del n. 4.

f) In un ottaedro regolare di lato l i tre piani condotti per il centro e per i tre lati di una faccia lo dividono in otto tetraedri trirettangoli isosceli di lato $\frac{l}{\sqrt{2}}$. Indicando con β l'angolo diedro dell'ottaedro regolare, la sua forma ridotta è $12l\beta$, con $\cos\beta = -\frac{1}{3}$. Ma indicando con α l'angolo diedro del tetraedro regolare è $\cos\alpha = \frac{1}{3}$ e quindi $\beta + \alpha = \pi$, donde $\beta = 2\alpha'$. E la forma ridotta dell'aggregato degli otto tetraedri trirettangoli isosceli è data da

$$24l\alpha' + 24\frac{l}{\sqrt{2}}\frac{\pi}{2} = 12l\beta + 12\frac{l}{\sqrt{2}}\pi.$$

Si ha così un esempio di due aggregati equivalenti dei ranghi 1 e 2.

g) Sia P un aggregato poliedrico, e P′ il suo simmetrico rispetto ad un piano; è chiaro che essi hanno la stessa forma ridotta; ed è noto anche che due tali aggregati sono equivalenti.

Matematica. — *Sulle serie algebriche semplicemente infinite di gruppi di punti appartenenti a una curva algebrica.* Nota di Ruggiero Torelli, presentata dal Socio E. Bertini.

1. Una curva C_p di genere p possiede sempre serie algebriche ∞^1, non costituite di gruppi equivalenti, aventi il genere $\geq p$; ma non ne possiede, in generale, di genere $< p$. Allorquando una serie siffatta esiste, la varietà jacobiana V_p di C_p possiede due congruenze d'indice 1 di varietà picardiane, perfettamente determinate dalla serie stessa (1). Queste congruenze sono mutate in sè dalle trasformazioni (di 1ª e 2ª specie) di V_p; la somma delle loro dimensioni è p.

2. Una delle dette congruenze si può costruire nel seguente modo:

Sia γ_n^1 la nostra serie, di ordine n e genere $\pi < p$; Γ_π una curva immagine di essa. Presa su C_p una generica serie lineare $g_{n\pi+p}^{n\pi}$, ogni π-pla di gruppi di γ_n^1 ha per residuo un gruppo di p punti.

Questi residui formano una serie $\infty^{\pi-i}$ $(o \leq i < \pi)$, *rappresentata in* V_p *da una varietà (irriducibile) picardiana* V', *che, al variare della* $g_{n\pi+p}^{n\pi}$, *descrive appunto una congruenza* S *di indice* 1, *mutata in sè dalle trasformazioni di* V_p. *Si debbono ora distinguere tre casi*:

a) *una generica* π*-pla di gruppi di* γ_n^1 *non è equivalente ad alcuna altra* π*-pla. Allora le* V' *sono birazionalmente identiche alla varietà jacobiana* V_π *di* Γ_π;

b) *una generica* π*-pla di gruppi di* γ_n^1 *è equivalente ad altre* $\varepsilon - 1$. *Allora le* V' *hanno la dimensione* π; *e sono bir. identiche a una ben determinata involuzione* I_ε, *di ordine* ε, *di* V_π, *mutata in sè dalle trasformazioni di 1ª e 2ª specie di* V_π;

c) *una generica* π*-pla di gruppi di* γ_n^1 *è equivalente ad altre* ∞^i. *Allora le* V' *hanno la dimensione* $\pi - i$; *e sono bir. identiche a una ben determinata congruenza d'indice* 1, Σ, *di varietà picardiane* W_i *(eventualmente riducibili) di* V_π, *mutata in sè dalle trasformazioni di 1ª e 2ª specie di* V_π.

Si noterà che due punti di V_π coniugati in I_ε (nel caso *b*), ovvero appartenenti a una stessa W_i (nel caso *c*), sono imagini di due π-ple equivalenti di gruppi di γ_n^1.

(1) Come risulta da considerazioni di Castelnuovo. (Questi Rend., vol. XIV, 1905).

Si noti pure che *colla precedente costruzione resta individuata, a meno di trasformazioni di 1ª specie, una corrispondenza biunivoca* Θ *fra una qualunque* V' *e risp.* V_π *o* I_s *o* Σ.

3. Poniamo in una stessa *classe* due serie quando sono riferibili biunivocamente gruppo a gruppo, in guisa che la somma o la differenza di gruppi omologhi varî in una serie lineare. È chiaro allora che le serie di una stessa classe presentano contemporaneamente tutte o il caso *a*) o il *b*) o il *c*); e anzi individuano nella V_p, nel senso spiegato al n. 2, la stessa congruenza S.

Possiamo allora domandarci di collegare ciascuno dei tre casi che può presentare una classe di serie, coll'esistenza nella classe di serie dotate di qualche particolarità. Di tal questione, che mi si è presentata in varie ricerche di geometria algebrica, mi sono occupato in un lavoro di cui ho testè ultimato la redazione. Enuncio qui i principali risultati ottenuti [1]; essi risolvono esaurientemente la questione per le classi contenenti una involuzione.

Per ovvie ragioni possiamo intanto escludere dalle nostre considerazioni *le classi determinate dalla serie in cui ogni gruppo è equivalente a qualche altro gruppo; ovvero dalle serie costituite dai gruppi di un'altra serie, pensati ciascuno più volte.* Le serie del 1° tipo, se di genere > 1, presentano il caso *c*); quelle del 2° il caso *b*) o il *c*).

4. Cominciamo dall'indicare una semplice costruzione di curve C_p contenenti una serie bir. identica a una data curva Γ_π.

Si prenda perciò entro la varietà jacobiana V_π di Γ_π una curva C_p. Su questa le $V_{\pi-1}$ di V_π, imagini dei punti di Γ_π, segano appunto (in generale) una certa serie γ, bir. identica a Γ_π. Orbene, si dimostra facilmente che:

Se C_p *è immersa in una varietà picardiana, di dimensione* $< \pi$, *contenuta in* V_π, *la* γ *presenta il caso* c); *altrimenti presenta il caso* a), *ovveno il* b).

5. Ciò posto, si hanno i seguenti criterî:

I. *Se tra le serie di una classe non ve n'è alcuna composta con una involuzione, esistono nella classe infinite serie costruibili come al n. 4.*

II. *Se tra le serie di una classe v'è una involuzione ciclica* [2] *priva di coincidenze, le serie presentano il caso* b). *Ogni* π*-pla di gruppi di una di esse è equivalente ad altre* $\epsilon - 1$ π*-ple, se* ϵ *è l'ordine e* π *il genere dell'involuzione.*

III. *Se tra le serie di una classe v'è una involuzione non composta, che non sia una involuzione ciclica priva di coincidenze, le serie presentano il caso* a).

IV. *Se tra le serie di una classe ve n'è una composta con una involuzione, si può presentare ciascuno dei tre casi* a) b) c). *Si può allora*

[1] Dei quali in altro prossimo lavoro indicherò varie applicazioni.

[2] Generata cioè da una corrispondenza biunivoca ciclica della curva sostegno.

ricondurre la questione all'analoga per serie del tipo indicato al n. 4, o per involuzioni non composte.

6. A proposito del criterio I, rileverò che, data su una curva C una serie γ, non composta con una involuzione) *si può facilmente decidere se nella classe individuata da γ esistono serie composte con una involuzione.* E precisamente: *presa una curva Γ bir. identica a γ, quest'ultima individua su Γ una serie γ' bir. identica a* C: *se, e solo se, ogni gruppo di γ' è equivalente ad altri gruppi di γ', la classe individuata da γ contiene serie composte con una involuzione.*

7. Rispetto alle curve contenenti un'involuzione (irrazionale) noterò anche la seguente proprietà:

Tra le serie di una classe vi sia una involuzione J, *e si considerino le varietà* Z, Z_1 *segate su una qualunque delle* V', *di cui si parla al n. 2, da due* V_{p-1} *di* V_p, *imagini di due punti di* C_p *coniugati in* J. *Allora si ha* $Z \equiv Z_1$, *ovvero* $\varepsilon Z \equiv \varepsilon Z_1$, *secondochè* J *presenti il caso* a) o *il* b).

8. Si noti pure che:

Le serie che presentano il caso c) *non possono essere a moduli generali.*

Esse sono caratterizzate dal fatto che $p - \pi +$ i integrali di 1ª specie indipendenti della curva sostegno forniscono, sommandone i valori nei punti di un gruppo variabile, somme costanti. Non possono mai essere involutorie.

9. Le considerazioni del n. 2 si invertono nel seguente modo:

Se la varietà jacobiana V_p *di una curva* C_p *possiede una congruenza d'indice* 1, S, *di varietà picardiane* V' (*mutata in sè dalle trasformazioni di 1ª specie di* V_p), *esistono su* C_p (*e si determinano tutte*) *infinite classi di serie che individuano in* V_p, *colla costruzione del n. 2, la data congruenza* S. *E più precisamente: sia assegnata una corrispondenza biunivoca Θ fra una delle* V' *e la varietà jacobiana* V_π *di una curva* Γ_π; *ovvero fra quella* V' *e una involuzione* I_ε *o congruenza d'indice* 1, Σ, *di* V_π; I_ε *o* Σ *essendo mutata in sè dalle trasformazioni di 1ª specie di* V_π. *Allora esistono su* C_p (*e si determinano tutte*) *infinite serie γ, appartenenti a una stessa classe e bir. identiche a Γ_π, le quali individuano in* V_p *la data congruenza* S; *e fra quella* V' *e* V_π *o* I_ε *o* Σ *subordinano la data corrispondenza Θ, nel senso detto in fine del n. 2.*

Osservazione. — Una varietà picardiana V_π possiede, per ogni valore dell'intero ω, una ben determinata involuzione di ordine $\omega^{2\pi}$ (che indicheremo con J^ω), bir. identica ad essa, i cui gruppi sono costituiti dai punti ω-pli delle $g_\omega^{\omega-1}$ di V_π [1]. Orbene, occorre notare (ved. n. 3, fine) che:

1) *Se l'involuzione* I_ε, *o la congruenza Σ, di cui parla l'ultimo enunciato, è una* J^ω *entro* V_π, *o entro una involuzione o congruenza d'indice* 1 *di* V_π (*l'invol. o la congruenza essendo mutata in sè dalle trasformazioni*

[1] Castelnuovo, loc. cit.

di V_π); *tra le serie* γ *ve n'è di costituite da gruppi di altre serie, contati ciascuno* ω *volte.*

2) *Se, presa una curva* g *di* V_π *imagine dei punti* Γ_π, *la varietà* Σ *che passa per un punto di* g *incontra* g *in altri* $\eta - 1$ *punti, allora ciascuna della serie* γ *possiede* $\eta - 1$ *gruppi equivalenti al suo gruppo generico.*

Matematica. — *Sull'esistenza della soluzione, in problemi di calcolo delle variazioni.* Nota di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Riversibilità dei generatori elettroacustici* (« *summer* »). Nota di P. Barreca, presentata dal Socio P. Blaserna.

I generatori elettroacustici (che converrebbe chiamare più brevemente: *fonoalternatori*) constano, come è noto, di un microfono e di un ricevitore telefonico, che sono connessi attraverso un trasformatorino ed in pari tempo affacciati. Munendoli di due tubi risonatori (A. Larsen, Elektrotechnische Zeitschrift 1911) dànno note abbastanza pure e fisse, cioè correnti sinusoidali con frequenza discretamente costante, regolabile tra qualche centinaio e qualche migliaio.

Non è stato finora osservato che sono reversibili, cioè che alimentandoli con corrente telefonica dal lato dei morsetti alternativi forniscono dagli altri corrente continua (sovrapposta ad alternata). Siccome questa disposizione potrebbe giovare in qualche esperienza, ne dò un breve cenno:

Prendevo corrente telefonica, col mettere in serie in una linea alimentata da una dinamo ordinaria a 100 volt un condensatore da mf. 7,5; questa corrente alternativa (dovuta alla commutazione sul collettore) alimentava, per i morsetti alternati, un fonoalternatore tipo Larsen ed aggiustando i tubi di questo, fino a risonanza, si udiva in tutta la sala la nota corrispondente. In tali condizioni, derivando dai morsetti continui un microamperometro da ohm 9,2 (un tipo Paul con un perno solo), questo andava fuori scala e se si inserivano in serie ad esso altri 30 ohm segnava 250 microampère.

Variando di uno o due millimetri la lunghezza dei tubi (che era circa 14 cm.) si notava subito il variare della lettura galvanometrica, cioè questa

indicava la risonanza più nettamente di quanto non avvisasse l'orecchio in base a diminuzione di intensità. Era positivo il morsetto, che nell'uso ordinario dello strumento, se è congiunto al positivo della pila fornisce le note più basse [1].

Con tubi molto più lunghi, o molto più corti, si leggeva ancora qualche piccola corrente continua, di verso variabile da caso a caso; chiudendo il tubo che ha una derivazione verso il microfono si ottenevano ancora grandi letture e persino con corrente industriale a 42 periodi. È evidente, che con ciò si costringeva l'aria racchiusa a trasportare energicamente tutta l'azione meccanica del telefono sul microfono.

Notoriamente, esistono altri mezzi di rettificazione parziale delle correnti telefoniche.

Matematica. — *Sulle equazioni integrali.* Nota di Giulio Andreoli, presentata dal Corrispondente R. Marcolongo.

Ho l'onore di comunicare a questa illustre Accademia alcuni risultati da me ottenuti sull'equazione integrale regolare:

$$\varphi(x) + \lambda \int_0^{g(x)} N(xy)\, \varphi(y)\, dy = f(x) \tag{1}$$

ove g è una funzione della sola x, soggetta ad alcune condizioni, ed $N(xy)$, $f(x)$ sono finite e continue.

L'equazione considerata comprende come casi particolari le equazioni di Volterra e di Fredholm, per $g(x) = x$ e $g(x) = 1$; la forma, quindi della g ha una speciale importanza sulla soluzione della (1).

1. Posto:

$$\Gamma_n(x) = \int_0^{|g(x)|} \Gamma_{n-1}(y)\, dy \quad , \quad \Gamma_0 = 1, \tag{2}$$

dimostro i seguenti teoremi:

Teorema I. — Se si ha

$$\Gamma_n(x) \leq a_n$$

[1] Nel funzionamento ordinario del fonoalternatore lo scambio dei poli della pila equivale a cambiare di 180 gradi la fase della corrente nel microfono, rispetto alla fase dei movimenti della sua lamina.

per qualunque valore di x, e per n maggiore d'un certo numero ν sufficientemente grande, e se la funzione

$$\sum a_n z^n \tag{3}$$

è olomorfa; allora la soluzione della (1) ottenuta col metodo di iterazione, è espressa, qualunque sia λ, dalla:

$$\varphi(x) = f(x) - \lambda \int_0^{g(x)} \mathrm{N}(xy_1) f(y_1)\, dy_1 + \tag{4}$$

$$+ \lambda^2 \int_0^{g(x)} \mathrm{N}(xy_1)\, dy_1 \int_0^{g(y_1)} \mathrm{N}(y_1 y_2) f(y_2)\, dy_2 - \cdots$$

Naturalmente la $\mathrm{N}(xy)\,\varphi(y)$ deve essere integrabile.

Si deduce subito la validità incondizionata dello sviluppo nel caso di Volterra.

Teorema II. — Se le condizioni del teorema I sono soddisfatte solo in un certo intorno di $x = 0$, lo sviluppo (4) sarà valido, qualunque sia λ, in quell'intorno.

Teorema III. — Se la serie (3) non è olomorfa, ma le condizioni del teorema I sono soddisfatte qualunque sia x, la soluzione (4) è certamente valida solo per $\lambda < \varrho$, in cui ϱ è il limite inferiore dei raggi di convergenza delle serie:

$$\sum_0^\infty \Gamma_n(x)\, z^n .$$

Teorema IV. — Se le condizioni del teorema precedente sono soddisfatte solo in un certo intorno di $x = 0$, la (4) è valida certamente, solo per valori di x compresi in quell'intorno, e per valori di λ vincolati dalle condizioni del teorema III.

Teorema V. — La soluzione non esiste, almeno sotto la forma (4), se le condizioni del teorema IV non sono verificate in nessun intorno di $x = 0$.

Nel caso particolare che $g(x) = x^m$, lo sviluppo trovato è certamente valido, solo:

1°) se $\lambda < \dfrac{1}{1-m}$, $m < 1$ ed x è qualunque;

2°) x e λ qualunque, $m = 1$;

3°) $x < 1$, λ qualunque, $m > 1$.

Chiamiamo ora condizioni J le condizioni di esistenza della (4) e di integrabilità della $\mathrm{N}(xy)\,\varphi(y)$. Supponiamo di aver assegnato un insieme di funzioni γ_p, che, poste in luogo di $g(x)$ nella (1), diano come soluzioni della (1) lo sviluppo (4) corrispondente, in un certo intorno $(-\xi', +\xi'')$ di $x = 0$, qualunque sia λ.

Sia data poi una funzione $h(x)$, che, posta in luogo della $g(x)$, soddisfi le condizioni J e che inoltre:

a) esista una successione di intervalli $(-\eta_1\,\xi_1)\ldots(-\eta_p\,\xi_p)\ldots$; per cui:

$$|g(x)| \leq |\gamma_p(x)| \quad ; \quad -\eta_p < x < \xi_p\,;$$

b) l'insieme $\xi_1 \ldots \xi_p \ldots$ ammetta come limite inferiore X; e l'insieme $-\eta_1 \ldots -\eta_p \ldots$ come limite superiore —Y. Allora si ha il

Teorema VI. — Lo sviluppo (4), relativo alla $h(x)$ presa come limite superiore dell'integrale nella (1), sarà valido, qualunque sia λ, per x contenuto nella parte comune a $(-\xi', +\xi'')$ $(-Y, X)$.

Si può dimostrare così la validità della (4) per $g(x)$ eguale, ad es., a

$$\operatorname{sen}\alpha x\ ,\ 1-\cos\alpha x\ ,\ e^{\alpha x}-1\ ,\ \operatorname{sen}(\operatorname{sen}x)\ ,\ \ldots\ ,\ R(x)$$

ove R sia una funzione continua, che sia nulla per $x=0$, e che a destra ed a sinistra del punto $x=0$ ammette numeri derivati finiti.

2. Come esempio di equazioni (1) la cui soluzione può non esistere per certi intervalli, ed esistere invece in altri, considero quelle ottenute ponendo

$$g(x)=x\ ,\ x\leq\tfrac{1}{2}\quad ;\quad g(x)=1\ ,\ x>\tfrac{1}{2}\,;$$

oppure

$$g(x)=0\ ,\ x\leq 0\ ;\ g(x)=x\ ,\ 0\leq x\leq\tfrac{1}{2}\ ;\ g(x)=1-x\ ,\ x\geq\tfrac{1}{2}\,.$$

Imponendo ad f, λ ed N alcune condizioni, la soluzione delle equazioni corrispondenti alla prima forma di g esiste solo per $x\leq\frac{1}{2}$; mentre quella corrispondente all'altra, esiste per $x\neq-\xi$ ed $x<\xi$, ove $-\xi$ è un punto in cui la $f(x)$ perde significato.

Ponendo successivamente

$$\text{(5)}\qquad M(xy)=\frac{f(x)\,.\,U(xy)}{\int_0^1 U(xs)\,f(s)\,ds}\ ,$$

ove U sia un nucleo regolare;

$$\text{(6)}\qquad \begin{cases} b_p = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int_0^1\ldots\int_0^1 N\begin{pmatrix} s_1\ldots s_p\\ s_1\ldots s_p\end{pmatrix} ds_1\ldots ds_p\quad ,\quad b_0=1 \\ B_p(xy)=\dfrac{1}{p!}\displaystyle\int_0^1\ldots\int_0^1 N\begin{pmatrix} x\,s_1\ldots s_p\\ y\,s_1\ldots s_p\end{pmatrix} ds_1\ldots ds_p\ , \end{cases}$$

e determinando le $A_p(xy)$ e le $M^{(p)}(\sigma\tau y)$ mediante le relazioni ricorrenti

$$(7)\quad \begin{cases} A_p = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int_0^1 \cdots \int_0^1 \begin{vmatrix} M(xy) & M^{(p)}(x, s_1; y) & \cdots & M^{(p)}(x, s_p; y) \\ N(s, y) & N(s_1 s_1) & \cdots & N(s_1 s_p) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ N(s_p y) & N(s_p s_1) & \cdots & N(s_p s_p) \end{vmatrix} ds_1 \ldots ds \\ M^{(p)}(\sigma\tau y) = \dfrac{\displaystyle\int_0^{g(\sigma)} N(\sigma z)\, A_{p-1}(zy)\, dz \,.\, F_{p-1}(y\tau)}{\displaystyle\int_0^1 F_{p-1}(ys)\, B_{p-1}(sy)\, ds}, \end{cases}$$

ove le F sono nuclei regolari, allora l'equazione (1) è risolta formalmente da

$$(8)\qquad \varphi(x) = f(x) - \lambda \int_0^1 \frac{\Sigma A_r(xy)\,\lambda^r}{\Sigma b_r\,\lambda^r} f(y)\, dy.$$

Valgono i seguenti teoremi:

Teorema VII. — La (1) è risolta dalla (8), se λ non è radice di $\Sigma b_r \lambda^r = 0$, e se per y compreso fra (0, 1), estremi inclusi, si abbia

$$\Phi_p(y) = \left| \int_0^1 F_p(ys)\, B_p(sy)\, ds \right| > \varepsilon \qquad (p = 0, 1, \ldots).$$

Teorema VIII. — Ove le Φ_p si annullino in punti formanti un insieme di misura nulla, e se gli integrali esistono, supposto $\Sigma b_r \lambda^r \neq 0$, la (1) è risolta dalla (8).

Teorema IX. — Se le condizioni precedenti sono verificate solo per x compreso in un certo intorno dello zero, in quell'intorno solo vale la (8).

3. Inoltre, se si definiscono le A e le b nel seguente modo:

$$\begin{cases} A_p(xy) = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int_0^1 \cdots \int_0^1 \begin{vmatrix} M(xy) & M(xs_1) & \cdots & M(xs_p) \\ P(s_1 y) & P(s_1 s_1) & \cdots & P(s_1 s_p) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ P(s_p y) & \cdots & \cdots & P(s_p s_p) \end{vmatrix} ds_1 \ldots ds_p\,, \quad A_0 = M \\ b_p = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int_0^1 \cdots \int_0^1 P\begin{pmatrix} s_1 \ldots s_p \\ s_1 \ldots s_p \end{pmatrix} ds_1 \ldots ds_p\,. \qquad b_0 = 1 \end{cases}$$

e la P sia determinata dalla

$$(9)\qquad \int_0^1 M(xs)\, P(sy)\, ds = \int_0^{g(x)} N(xz)\, M(zy)\, dz\,,$$

l'espressione formale (8) verifica ancora la (1). Però la effettiva validità della (8) esiste solo se la (9) ammette soluzione, qualunque sieno x, y

compresi fra $(0, 1)$, e se $\Sigma b_r \lambda^r \neq 0$; supporremo che essa P sia continua. Se invece si considerasse l'equazione omogenea

$$\varphi(x) + \lambda \int_0^{g(x)} N(xy)\, \varphi(y)\, dy = 0\,, \tag{10}$$

essa, per $\Sigma b_r \lambda^r \neq 0$ non ammetterebbe altra soluzione che $\varphi(x) = 0$. Supponiamo invece che λ sia radice *r-pla* di $\Sigma b_r \lambda^r = 0$.

Posto

$$T_r^{(m)}\begin{pmatrix} x_1 \dots x_n \\ y_1 \dots y_n \end{pmatrix} \lambda\Big) =$$

$$= \sum_{0}^{\infty} \frac{\lambda^t}{s!} \int_0^1 \dots \int_0^1 \begin{vmatrix} P(x_1 y_1) & \dots & P(x_1 s_t) \\ \dots & \dots & \dots \\ P(x_{m-1} y_1) & \dots & \dots \\ M(x_m y_1) & M(x_m y_2) \dots & M(x_m s_t) \\ P(x_{m+1} y_1) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & P(s_t s_t) \end{vmatrix} ds_1 \dots ds_t \quad (r \geq m)$$

e scelti $\xi_1 \dots \xi_r$, $\eta_1 \dots \eta_r$ tali che i determinanti D di Fredholm relativi al nucleo P diventino

$$D_1\begin{pmatrix} \xi_r \\ \eta_r \end{pmatrix} \lambda\Big) = 0\,, \dots, D_{r-1}\begin{pmatrix} \xi_2 \dots \xi_r \\ \eta_2 \dots \eta_r \end{pmatrix} \lambda\Big) = 0\,,\ D_r\begin{pmatrix} \xi_1 \dots \xi_r \\ \eta_1 \dots \eta_r \end{pmatrix} \lambda\Big) \neq 0\ (^1);$$

avremo, supposte verificate le condizioni sopra enunciate, il

Teorema X. — La funzione $\Phi_m(x) = T_r^{(m)}\begin{pmatrix} \xi_1 \xi_2 \dots x \dots \xi_r \\ \eta_1 \eta_2 \dots \eta_m \dots \eta_r \end{pmatrix} \lambda\Big)$ soddisfa all'equazione omogenea, se λ è radice *r-pla* di $D(\lambda) = 0$.

Teorema XI. — L'equazione omogenea (10) ammette, al più, r soluzioni linearmente indipendenti.

Nel caso del Fredholm, tale limite superiore è, come è noto, effettivamente raggiunto.

4. Inoltre dimostro i seguenti teoremi:

Teorema XII. — Se esiste un quadrato, nel piano (ξ, η), avente due suoi vertici (α, α) , $(-\beta, -\beta)$ sulla retta $\eta = \xi$, e se tale quadrato contenga internamente sia lo zero, sia la curva $g(\xi)$ per

$$-\beta \leq \xi \leq \alpha\,,$$

la (1) è riconducibile direttamente ad equazioni regolari di Fredholm.

Teorema XIII. — Se tale quadrato non esiste, la (1) è riconducibile ad equazioni di Fredholm, ma queste sono singolari.

(1) Per la continuità del nucleo ciò avviene.

Servendomi del teorema XII, dimostro che la (1), ove si ponga $g(x) = x^m$, ammette ancora soluzioni per $x > 1$; $0 < m < 1$.

Tale metodo applicato all'equazione di Volterra ci dà il nucleo risolvente sotto la forma:

$$\frac{\Sigma A_r(xy)\,\lambda^r}{e^{\lambda h}}.$$

5. Infine riesco a ricondurre, sotto certe condizioni, molti problemi funzionali ad equazioni di 1 specie di Fredholm, e mostro come nel caso dell'equazione (1) ciò non sia che un'ovvia estensione di quanto avviene nel caso dei sistemi di equazioni lineari.

Riduco al detto tipo sia la (1), sia le equazioni integro-differenziali considerate dal prof. Volterra (*Leçons sur les équations intégrales* ecc., pp. 139-141).

Infine fra i criterî relativi alla risolubilità di equazioni di prima specie, fo notare il seguente:

Sia $M(xy)$ un nucleo ortogonale alla $f(y)$ solamente. Allora si ha:

Teorema XIV. — Le soluzioni sommabili e di quadrato sommabile dell'equazione regolare

$$\int_0^1 N(xs)\,\varphi(s)\,ds = f(x)$$

sono date dalle funzioni $\varphi(y)$ ortogonali ad $\int_0^1 M(xz)\,N(zy)\,dz$, ma non ortogonali al nucleo $N(xy)$.

Chimica. — *Torimolibdati* (1). Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

Berzelius (2) osservò che mescolando la soluzione di un sale di torio con quella di un molibdato alcalino si forma un precipitato bianco di cui non determinò la composizione. In opportune condizioni di concentrazione e di temperatura io potei ottenere, con la stessa reazione, dei composti cristallizzati i quali oltre al torio e all'acido molibdico contengono dell'alcali. Impiegando l'eptamolibdato di ammonio si ha un composto la cui composizione può venir rappresentata dalla formula dualistica

$$4(NH_4)_2O \,.\, ThO_2 \,.\, 12\,MoO_3 \,.\, 8\,H_2O\ ;$$

con l'eptamolibdato di sodio si ha un composto analogo:

$$4\,Na_2O \,.\, ThO_2 \,.\, 12\,MoO_3 \,.\, 15\,H_2O\,.$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) I. B. Berz., *10*, 98 (1829).

Questi composti sono insolubili in acqua, solubili negli acidi diluiti.

Se alla soluzione nitrica del composto ammonico si aggiunge del nitrato di ammonio precipita sotto forma di una polvere cristallina il composto:

$$3\,(NH_4)_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,12\,H_2O\,.$$

Analogamente dalla soluzione nitrica del sale sodico per aggiunta di nitrato sodico precipita il composto cristallizzato

$$3\,Na_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,18\,H_2O\,.$$

Questi due nuovi composti sono, come i primi, insolubili in acqua, solubili negli acidi diluiti. Dalle loro soluzioni per aggiunta del nitrato alcalino corrispondente riprecipitano inalterati.

Tanto i primi composti che i secondi non presentano la reazione caratteristica del torio con l'acido ossalico. Nelle loro soluzioni per aggiunta di acido ossalico non si produce a freddo alcun precipitato mentre è noto che l'ossalato di torio è insolubile anche negli acidi discretamente concentrati.

Ma v'ha di più. Detti composti sono solubili nelle soluzioni concentrate di acido ossalico e soltanto all'ebullizione da queste soluzioni si separa lentamente l'ossalato di torio.

Molto interessante è il comportamento di tutto e quattro questi composti con i sali di argento. Dalle loro soluzioni debolmente nitriche il nitrato di argento precipita lo stesso composto

$$4\,Ag_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3$$

anche se si impiega la soluzione di uno di quei composti che contengono soltanto tre molecole di ossido alcalino.

Tutti questi fatti sono facilmente interpretabili ammettendo che nei composti in questione il torio faccia parte di un anione complesso e precisamente dell'anione di un acido torimolibdico ottobasico del quale i composti con quattro molecole di ossido alcalino sono sali neutri e quelli con tre molecole di ossido alcalino sali acidi.

Se ora compariamo i torimolibdati coi silicomolibdati di Parmentier [1] e coi titani- e i zirconi- molibdati di Péchard [2] troviamo tra questi composti delle analogie perfettamente giustificate dal posto che il torio occupa nel quarto gruppo del sistema periodico.

I silicomolibdati contengono, come i torimolibdati, 12 molecole di MoO_3 per una molecola di biossido e l'acido silicomolibdico come il torimolibdico è ottobasico. Veramente i silicomolibdati alcalini corrispondono alla formula generale:

$$2\,M^{I}_{2}O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,n\,H_2O$$

(1) C. r., *92*, 1234; *94*, 213.

(2) C. r., *117*, 788.

ma è noto che coi sali di argento e coi sali mercurosi dànno i composti insolubili

$$4\,Ag_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3$$
$$4\,Hg_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3$$

nei quali la basicità dell'acido appare manifesta (1). I sali alcalini dell'acido silicomolibdico sono dunque sali acidi.

Il fatto che per l'acido torimolibdico si possono ottenere sali alcalini neutri è facilmente spiegabile dalla loro insolubilità in acqua per cui essi, come il silicomolibdato di argento e quello mercuroso, possono sfuggire all'idrolisi.

I titani e i zirconi molibdati contengono anch'essi per una molecola di biossido 12 mol. di anidride molibdica: i loro sali alcalini corrispondono alle formule generali:

$$2\,M^I_2O\,.\,TiO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,n\,H_2O$$
$$2\,M^I_2O\,.\,ZrO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,n\,H_2O\,.$$

Non è stata ancora determinata la basicità limite degli acidi da cui derivano ma è probabile che sia anch'essa uguale ad otto data la stretta analogia che esiste tra questi sali e i silicomolibdati.

Concludendo; per l'esistenza dei torimolibdati, il torio si avvicina ai primi termini del IV gruppo dai quali finora, per il suo comportamento chimico di elemento decisamente metallico, era rimasto molto lontano.

Vediamo ora quale costituzione possiamo attribuire ai torimolibdati. Nel campo vastissimo e ancora molto oscuro degli acidi complessi l'unica guida che abbiamo è la teoria di A. Miolati (2) che è una geniale estensione della teoria della coordinazione e della quale A. Rosenheim (3) ha dimostrato la validità con una serie di recenti riceche sperimentali. Secondo Miolati negli anioni degli acidi complessi molibdici e wolframici del tipo dell'acido fosfomolibdico (eteropoliacidi di Rosenheim) attorno ad un atomo centrale (I^{VII}, Te^{VI}, P^V, As^V, Si^{IV}, B^{III}) sono coordinati, in generale, sei gruppi bivalenti (MoO_4, Mo_2O_7, WO_4, W_2O_7) e la basicità dell'acido è eguale alla somma delle valenze dei gruppi coordinati meno la valenza dell'atomo centrale. I fatti stanno in buon accordo colla teoria. La basicità dell'acido perjodomolibdico che contiene l'anione $I^{VII}(MoO_4)_6$ è uguale a 5, quella dell'acido telluromolibdico con l'anione $Te^{VI}(MoO_4)_6$ è uguale a 6, quella dell'acido fosfomolibdico con l'anione $P^V(M_2O_7)_6$ è uguale a 7, quella del-

(1) W. Asch, Z. f. anorg. Ch., *28*, 286 (1901); A. Rosenheim e I. Pinsker, Z. f. anorg. Ch., *70*, 83 (1911).

(2) Journ. prakt. Chem., [2], *77*, 419 (1908).

(3) Z. f. anorg Ch. *69*, 247 (1910); *70*, 73 (1911); *77*, 239 (1912); *79*, 292 (1913); Berichte, *46*, 539 (1913).

l'acido silicomolibdico con l'anione $Si^{IV}(Mo_2O_7)_6$ è uguale a 8 e quell'acido borowolframico con l'anione $B^{III}(W_2O_7)_6$ è uguale a 9.

Ai torimolibdati noi potremo attribuire una costituzione analoga a quella dei silicomolibdati e ammettere che attorno all'atomo di torio siano coordinati sei gruppi Mo_2O_7. L'acido torimolibdico deve essere secondo la teoria, ottobasico, come è infatti.

Per rappresentare i torimolibdati invece delle formule dualistiche su riportate potremo quindi, in base alla teoria di A. Miolati, impiegare le formule seguenti:

$$(NH_4)_8 \cdot Th(Mo_2O_7)_6 \cdot 8H_2O$$
$$(NH_4)_6H_2Th(Mo_2O_7)_6 \cdot 11H_2O$$
$$Na_8Th(Mo_2O_7)_6 \cdot 15H_2O$$
$$Na_6H_2Th(Mo_2O_7)_6 \cdot 17H_2O .$$

Da esse risulta più chiaro il rapporto tra sali neutri e sali acidi e viene giustificato l'eguale comportamento che essi manifestano coi sali di argento.

Parte sperimentale.

Torimolibdato neutro di ammonio.

$(NH_4)_8Th(Mo_2O_7)_6 \cdot 8H_2O$.

A 250 cc. di una soluzione al 30 % di eptamolibdato di ammonio vennero aggiunti gr. 10 di solfato anidro di torio sciolti a freddo in 200 cc. di acqua. Si formò un precipitato bianco amorfo.

Scaldando all'ebullizione in capsula di porcellana il precipitato in seno al liquido cambiò d'aspetto; divenne pesante, polveroso. Esaminato al microscopio si mostrò costituito di particelle amorfe e di cristalli aghiformi. Si continuò il riscaldamento finchè il precipitato non apparve al microscopio completamente cristallino. Venne allora separato per filtrazione alla pompa, lavato con soluzione di nitrato di ammonio poi con alcool e infine lasciato seccare all'aria su carta da filtro.

L'analisi del torimolibdato di ammonio non presentò difficoltà speciali. La separazione del torio dall'acido molibdico venne eseguita col mio metodo all'acido ossalico che fu già descritto a proposito di altri molibdati complessi di terre rare (1).

I risultati dell'analisi furono i seguenti:

	Calcolato per $(NH_4)_8Th(Mo_2O_7)_6 \cdot 8H_2O$	Trovato
ThO_2	11,27	11,30 — 10,93 — 11,40
MoO_3	73,69	73,77
N	4,78	4,66 — 4,78
$NH_3 + H_2O$	15,04	14,70

(1) Questi Rendiconti, I, 543, 1908.

Comportamento col nitrato di argento. — Se ad una soluzione debolmente nitrica di torimolibdato neutro di ammonio si aggiunge nitrato di argento in eccesso si ha un precipitato bianco. Il liquido sovrastante contiene appena traccie di torio e di acido molibdico. Si determinò quanto argento viene fissato da una quantità nota di torimolibdato trattando questo in soluzione nitrica con un eccesso di soluzione $\frac{n}{20}$ di nitrato di argento e titolando l'eccesso.

gr. 0,4636 di torimolibdato consumarono cc. 30,6 della soluzione di nitrato di argento: da ciò si calcola per una molecola di torimolibdato neutro di ammonio atomi 7,7 di argento.

Torimolibdato neutro di sodio.

$Na_8 Th (Mo_2 O_7)_6 . 15 H_2O$.

Si preparò come il sale ammonico impiegando eptamolibdato di sodio e solfato di torio. È una polvere bianca cristallina costituita di aghetti microscopici.

	Calcolato	Trovato
ThO_2	10,53	10,45 — 10,56
Na	7,31	7,34
H_2O	10,76	10,47

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5020 di torimolibdato neutro di sodio consumarono cc. 31,7 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di $AgNO_3$ da cui si calcola che una molecola di torimolibdato di sodio precipita 7,9 atomi di argento.

Torimolibdato acido di ammonio.

$(NH_4)_6 H_2 Th (Mo_2 O_7)_6 11 H_2O$.

Si prepara aggiungendo alla soluzione nitrica o cloridrica del torimolibdato di ammonio una soluzione di nitrato o solfato o cloruro di ammonio concentrata.

Polvere cristallina pesante: quando si forma lentamente è costituita di prismi microscopici.

	Calcolato	Trovato
ThO_2	11,18	11,23
MoO_3	73,07	73,24
N	3,55	3,34
$NH_3 + H_2O$	15,77	15,37

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5088 di sostanza consumarono cc. 34 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di $AgNO_3$, da cui si calcola che una molecola di torimolibdato acido di ammonio precipita 7,9 atomi di argento.

Torimolibdato acido di sodio.

$Na_6H_2Th(Mo_2O_7)_6 . 17H_2O$.

Si prepara come il composto precedente al quale rassomiglia anche nell'aspetto.

	Calcolato	Trovato
ThO_2	10,57	10,92 — 10,89 — 10,36
H_2O	12,95	13,25

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5014 consumarono cc. 31,6 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di $AgNO_3$ da cui si calcola che una molecola di torimolibdato acido di sodio precipita 7,9 atomi di argento.

Torimolibdato di argento.

$Ag_3Th(Mo_2O_7)_6$.

Precipitato bianco polveroso; un po' solubile nell'acido nitrico, quasi completamente insolubile in presenza di un eccesso di nitrato di argento.

Nel prodotto seccato in stufa a 120° vennero determinati il torio e l'argento.

	Calcolato	Trovato
ThO_2	9,05	8,78
Ag	29,56	29,1

Reazioni caratteristiche dei torimolibdati.

Le soluzioni dei torimolibdati alcalini negli acidi diluiti dànno le seguenti reazioni:

coi sali di potassio, rubidio, cesio, calcio e stronzio, precipitato bianco cristallino;

coi sali di bario, piombo, tallio, mercurio (Hg'' e Hg') precipitato bianco amorfo;

coi sali di magnesio e zinco nessun precipitato;

coi sali di cadmio (in soluzione concentrata) precipitato cristallino;

coi sali di anilina (in soluzione concentrata) si ha formazione di un composto cristallizzato in laminette lucenti che per un atomo di torio contiene sei atomi di azoto e che quindi è probabilmente torimolibdato acido di anilina.

Chimica. — *Sui composti di sali idrati con basi organiche* (1). *(Ditionati, solfati, tiosolfati)*. Nota di F. Calzolari, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nelle ricerche eseguite da G. A. Barbieri e da me sui composti che molti sali idrati formano con l'esametilentetrammina e con la caffeina (2) vennero riscontrate certe regolarità riguardo al numero delle molecole di queste basi che entrano in detti composti. I sali dei metalli trivalenti (cerio, lantanio, neodimio, ittrio ed erbio) e dei metalli bivalenti (calcio, stronzio, bario, magnesio, manganese, ferro, cobalto, nichel) finora sperimentati assumono tutti due molecole della base organica ad eccezione dei solfocianuri di ferro, cobalto e nichel, che oltre che con due molecole di esametilentetrammina possono combinarsi con una sola molecola e del ioduro di stronzio che oltre che con due può combinarsi con quattro molecole della stessa base.

I sali di sodio e di litio (ioduro di litio, solfocianuro di sodio, perclorato di sodio) si combinano invece con una sola molecola di base organica e i composti che derivano dai solfocianuri di potassio e ammonio contengono due molecole del sale per una della base.

I sali finora sperimentati erano in gran parte ad acidi monobasici (cloridrico, bromidrico, iodidrico, solfocianico, perclorico, nitrico, nitroso): di sali ad acidi bibasici vennero studiati soltanto i bicromati ed i persolfati.

Io ho pensato di estendere le ricerche a sali di altri acidi bibasici e precisamente ai ditionati, solfati e tiosolfati di magnesio, manganese, ferro, cobalto e nichel per vedere se la natura dell'anione poteva esercitare una influenza sul numero delle molecole di base che entrano nel composto di addizione. I risultati delle mie ricerche provano che tale influenza esiste. Mentre tutti i ditionati si combinano con due molecole di esametilentetrammina o di caffeina, i solfati ed i tiosolfati assumono una sola molecola di esametilentetrammina.

Riporto nella tabella seguente le formole dei composti di addizione descritti in questa Nota mettendo di fronte ad esse quelle dei rispettivi sali idrati.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica dell'Università di Ferrara, diretto dal prof. G. A. Barbieri.

(2) Questi Rendiconti, 1910, II, 584; 1911, I, 119; 1911 I, 161-164; 1912, I, 563; Gazzetta Chim. ital., XLII, II, 15; Zeit. f. anorg. Ch., 71 (1911), 347.

Composti di addizione con basi organiche.	*Sali idrati.*
Ditionati con caffeina	Ditionati
$MgS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$MgS_2O_6 . 6H_2O$
$MnS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$MnS_2O_6 . 6H_2O$
$FeS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$FeS_2O_6 . 5H_2O$
$CoS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$CoS_2O_6 . 6H_2O$
$NiS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$NiS_2O_6 . 6H_2O$
Ditionati con esametilentetrammina	
$MgS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
$MnS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
$FeS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
$CoS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
$NiS_2O . 6_6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
Solfati con esametilentetrammina	Solfati
$MgSO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$MgSO_4 . 7H_2O$
$MnSO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$MnSO_4 . 4H_2O$ e $7H_2O$
$FeSO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$FeSO_4 . 7H_2O$
$CoSO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$CoSO_4 . 7H_2O$
$NiSO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$NiSO_4 . 7H_2O$
Tiosolfati con esametilentetrammina	Tiosolfati
$MgS_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$MgS_2O_3 . 6H_2O$
$MnS_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$MnS_2O_3 . 5H_2O$
$FeS_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$FeS_2O_3 . 5H_2O$
$CoS_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$CoS_2O_3 . 6H_2O$
$NiS_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$NiS_2O_3 . 6H_2O$

Dall'esame di questi composti risulta che anche in essi si verifica la regolarità già riscontrata in tutti i composti di sali idrati con l'esametilentetrammina e con la caffeina finora descritti. Il numero di molecole di acqua contenute nel composto d'addizione è di rado eguale quasi sempre maggiore di quello delle molecole contenute nel sale idrato isolabile nelle condizioni ordinarie.

Ditionati.

Ditionato di magnesio-caffeina

$MgS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Questo composto si prepara facendo sciogliere la caffeina in una soluzione concentrata di ditionato di magnesio ottenuto per doppio scambio da

solfato di magnesio e ditionato di bario. Bisogna che il ditionato si trovi in grande eccesso rispetto alla caffeina (circa 4-6 mol. del sale per 1 mol. di caffeina) altrimenti insieme col composto di addizione si separa della caffeina.

Per lenta evaporazione della soluzione si ottengono cristalli prismatici aghiformi, incolori. Trattati con acqua si decompongono, come tutti i composti d'addizione della caffeina, con separazione della base cristallizzata.

Calcolato	Mg	3,39	N	15,63
Trovato	Mg	3,50	N	15,69

Ditionato di manganese - caffeina

$MnS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$.

Si prepara come il precedente composto di magnesio. Aghetti incolori.

Calcolato	Mn	7,35	N	15,00
Trovato	Mn	7,51	N	14,87

Ditionato ferroso - caffeina.

$FeS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$

Si separa dalle soluzioni di ditionato ferroso (4 mol.) e caffeina (1 mol.) per lenta evaporazione su acido solforico sotto forma di cristallini prismatici che all'aria ingialliscono.

Calcolato	Fe	7,46	N	14,97
Trovato	Fe	7,62	N	14,65

Ditionato di cobalto - caffeina

$CoS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$.

Si preparà come il precedente. Cristallini aghiformi debolmente colorati in roseo.

Calcolato	Co	7,84	N	14,91
Trovato	Co	7,68-7,89	N	14,64-14,79

Ditionato di nichel - caffeina

$NiS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$.

Cristallini verdognoli isomorfi con quelli del composto precedente.

Calcolato	N	14,92
Trovato	N	14,80

Ditionato di magnesio - esametilentetrammina

$MgS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Questo composto e quelli corrispondenti di manganese, ferro, cobalto, nichel si ottengono facendo agire l'esametilentetrammina (4 mol.) in soluzione acquosa sopra le soluzioni dei ditionati (1 mol.). Se s'impiegano soluzioni sature a freddo la separazione del composto d'addizione è istantanea:

se invece s' impiegano soluzioni non molto concentrate la separazione avviene lentamente e si ottengono cristalli grandi e ben formati.

Calcolato	Mg	4,24	N	19,56
Trovato	Mg	4,46-4,31	N	19,87

Ditionato di manganese - esametilentetrammina

$MnS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Polvere bianca cristallina.

Calcolato	Mn	9,10	N	18,57
Trovato	Mn	9,12	N	18,59

Ditionato ferroso - esametilentetrammina

$FeS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Polvere cristallina bianca verdognola.

Calcolato	Fe	9,24	N	18,54
Trovato	Fe	9,02	N	18,36

Ditionato di cobalto - esametilentetrammina

$CoS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Cristalli regolari trasparenti rosso-rosei. Si ottennero cristalli misti di questo composto con quelli di nichel e di magnesio.

Calcolato	Co	9,70	N	18,45
Trovato	Co	9.60-9,72	N	17,93-18,26

Ditionato di nichel - esametilentetrammina

$NiS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Cristalli verdi simili cristallograficameute ai precedenti.

Calcolato	Ni	9,66	N	18,46
Trovato	Ni	9,98	N	18,10

Solfati.

Solfato di magnesio - esametilentetrammina

$MgSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Si ottiene facendo agire la base in soluzione concentrata sulla soluzione pure concentrata di solfato. Per lenta evaporazione dell'acqua madre si ottengono cristalli ben formati, trasparenti. Si può ricristallizzare inalterato. Anche impiegando un eccesso di esametilentetrammina si ottiene sempre il composto con una sola molecola di base.

Calcolato	Mg	5,75	S	7,58	N	13,26
Trovato	Mg	5,84	S	7,62	N	13,34

Solfato di manganese - esametilentetrammina

$MnSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Cristalli ben formati, incolori, trasparenti. Vennero ottenuti cristalli misti di questo composto con quelli di nichel.

Calcolato	Mn	12,12	N	12,36
Trovato	Mn	12,21	N	12,19

Solfato ferroso - esametilentetrammina

$FeSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Per ottenere il prodotto puro e ben cristallizzato bisogna fare reagire la soluzione di esametilentetrammina previamente bollita sulla soluzione di solfato ferroso fuori del contatto dell'aria. Ciò si ottiene o proteggendo la soluzione con uno strato di etere di petrolio o facendo avvenire la reazione in corrente d'idrogeno. I cristalli all'aria ed alla luce si alterano diventando giallastri ed opachi.

Calcolato	Fe	12,30	N	12,34
Trovato	Fe	12,18	N	12,65

Solfato di cobalto - esametilentetrammina

$CoSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Cristalli rosso-rosei trasparenti ben formati: forma cristalli misti col corrispondente composto di magnesio.

Calcolato	Co	12,89	N	12,25
Trovato	Co	13,04-12,80	N	12,31

Solfato di nichel - esametilentetrammina

$NiSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Grossi cristalli verde smeraldo isomorfi con quelli del composto precedente.

Calcolato	N	12.26
Trovato	N	12,39

Tiosolfati.

Tiosolfato di magnesio - esametilentetrammina

$MgS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Grammi 10 di solfato di magnesio (1 mol.) e gr. 20 di tiosolfato di sodio si sciolgono insieme in 40 cc. d'acqua. A questa soluzione si aggiungono circa gr. 22 di esametilentetrammina (4 mol.) sciolti pure in 40 cc. di acqua.

Si separano lentamente cristalli incolori romboedrici.

Calcolato	Mg	5,78		S	15,25	N	13,32
Trovato	Mg	5,81		S	15,02	N	13,38

Tiosolfato di manganese-esametilentetrammina

$MnS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Se nella preparazione di questo composto si opera come per quello precedente assieme al prodotto d'addizione si ottengono degli iposolfiti doppî. Per avere il prodotto di addizione puro è necessario partire da una soluzione di tiosolfato di manganese preparata macinando in mortaio del tiosolfato di bario solido con la soluzione della quantità calcolata di solfato di manganese. Al liquido filtrato si aggiunge soluzione concentrata di esametilentetrammina in ragione di 4 mol. per 1 mol. di tiosolfato di manganese. Si ha tosto separazione di cristallini colorati debolmente in roseo, che all'aria imbruniscono. Sono solubilissimi in acqua. Dalle soluzioni acquose si separa per riscaldamento solfuro e idrato di manganese.

Calcolato	Mn	12,17		N	12,42
Trovato	Mn	11,98		N	12,79

Tiosolfato ferroso-esametilentetrammina

$FeS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Si ottiene come il composto di magnesio facendo reagire le soluzioni fuori del contatto dell'aria. Cristallini bianchi verdognoli, che all'aria si alterano rapidamente diventando prima di color verde-scuro poi gialli.

Calcolato	Fe	12,35		N	12,39
Trovato	Fe	12,14		N	12,07

Tiosolfato di cobalto-esametilentetrammina

$CoS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Cristallini rosei, inalterabili all'aria.

Calcolato	Co	12,95		S	14,08	N	12,31
Trovato	Co	12,71-12,97		S	13,94	N	12,65-12,33

Tiosolfato di nichel-esametilentetrammina

$NiS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Si prepara come il composto di magnesio: cristalli di color verde-smeraldo.

Calcolato	Ni	12,90		N	12,31
Trovato	Ni	12,92		N	12,38

Chimica. — *Contributo allo studio della fototropia* (1). Nota di F. Graziani e F. Bovini, presentata dal Corrisp. L. Balbiano.

Il fenomeno della *fototropia* è stato riscontrato oramai in un numero assai grande di composti, appartenenti a diverse classi di sostanze: ma ogni ricerca diretta a stabilire l'essenza intima del fenomeno stesso, si è mostrata finora vana. Si è potuto soltanto formulare qualche regola che metterebbe in relazione la costituzione di alcune classi di composti colla possibilità o no di essere fototropi: così si è riscontrato che dei fulgidi di H. Stobbe (2), soltanto i diaril- e i triaril- fulgidi possono essere fototropi, mentre non si è mai riscontrata fototropia in monoaril- e tetraaril-fulgidi; d'altra parte si è finora sempre verificata la regola di M. Padoa e F. Graziani per ciò che si riferisce agli idrazoni (3); infine recentemente H. Stobbe e H. Mallison (4) hanno potuto stabilire che in alcuni derivati dello stilbene è possibile la fototropia, quando in essi sia contenuto un aggruppamento solfonico ed in oltre un residuo acetil-aminico $CH_3CO — NH —$ o formil- aminico $HCO — NH —$.

Si presentava quindi conveniente un ulteriore studio, per cercare di mettere in relazione queste regole colla ragione intima del fenomeno. E poichè con grande probabilità, questa non sarà una soltanto, ma diversa per classi di composti sostanzialmente diversi, così noi abbiamo preso per ora in esame soltanto il gruppo degli idrazoni.

Partendo dalla considerazione che gli idrazoni finora esaminati per la fototropia derivano tutti da idrazine monosostituite, cioè del tipo

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!N—NH_2\,,$$

ci è sembrato utile di studiare se il fenomeno era ancora possibile quando anche l'altro idrogeno dell' —NH— fosse sostituito con un radicale R', cioè in idrazoni del tipo

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N—N=CH\,.\,R''\,.$$

M. Padoa e L. Santi (5), che hanno studiato un'analoga questione per il

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del regio Politecnico di Torino.

(2) Liebig's Annalen, *359*, 1.

(3) Questi Rendiconti, 1909, II, pagg. 269 e 559; 1910, I, pag. 489.

(4) Ber. d. d. chem., Gesell., *46*, 1234 (1913).

(5) Questi Rendiconti, 1912, II, 192.

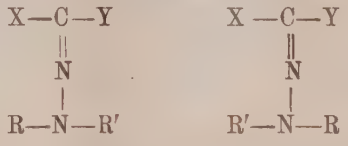
caso degli osazoni, ritengono che per gli idrazoni di tale costituzione non si possa avere fototropia: tuttavia era conveniente compiere uno studio sistematico in questo senso.

Finora abbiamo esaminato gli idrazoni della difenil- e della p-ditolil-idrazina, ed è risultato che *nessuno di questi composti è fototropo*, quantunque i radicali R ed R′ sarebbero in questo caso per sè stessi idonei alla fototropia.

A spiegazione di questi fatti si potrebbe supporre che sia necessaria la presenza dell'idrogeno libero dell'—NH—, il quale godrebbe di una certa mobilità, dando luogo a degli spostamenti di doppî legami. Se tale ipotesi è giusta, non si dovrà verificare mai la fototropia, nemmeno quando R ed R′ siano differenti fra di loro.

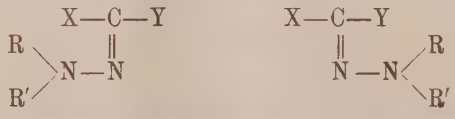
D'altra parte tanto nel caso di idrazine monosostituite, quanto per quelle in cui i due radicali sostituenti gli H dell'idrazina sono fra loro differenti, si può ammettere per gli idrazoni che ne derivano una stereoisomeria, di cui si possono così rappresentare le due forme possibili:

I



Queste due forme potrebbero essere quelle che si presentano nelle sostanze fototrope: la luce opererebbe il passaggio dall'una all'altra forma, il calore la trasformazione inversa (punto di scoloramento).

Dobbiamo però subito considerare che isomerie di questo tipo non sono mai state riscontrate negli idrazoni. Tali formule, analogamente a quelle date da Auwers e V. Meyer per la benzilmonossima [1], vennero dapprima accettate ad interpretare l'esistenza di idrazoni stereoisomeri, ma dimostrate, dopo lunga e cortese polemica, erronee da Hantzsch e Overton [2], giusta l'ipotesi già formulata da A. Werner e Hantsch [3]. Secondo tali Autori, la stereoisomeria degli idrazoni, come quella delle ossime, deve essere invece rappresentata dagli schemi:



È evidente che per tale specie di isomerie, sarebbe del tutto indifferente per gli idrazoni del nostro tipo, che essi provenissero da idrazine mono- o bi- sostituite, con radicali uguali o differenti.

(1) Ber. d. d. chem. Gesell., *22*, 537.
(2) Ber. d. d. chem. Gesell, *26*, 9 e 16.
(3) Ber d. d. chem. Gesell., *23*, 11.

Con tutta probabilità sarà quindi la prima ipotesi quella che potrà dare una spiegazione del fenomeno della fototropia negli idrazoni. L'esame, che già abbiamo iniziato, di idrazoni in cui R ed R′ sono differenti, ce ne darà forse la conferma.

Vogliamo ricordare infine come sia stato recentemente osservato da H. Stobbe e H. Mallison [1] per i derivati dello stilbene, che la presenza di ossigeno attiverebbe il fenomeno, mentre invece l'impedirebbe un ambiente d'idrogeno. Ma poichè, come i precitati Autori hanno constatato, i mutamenti fototropi di questi composti sembrano di natura tutta particolare, non suscettibili quindi di una generalizzazione agli idrazoni, fulgidi, ecc., così noi non crediamo per ora di potere applicare criterii simili ai composti che abbiamo in esame. Sarebbe tuttavia assai interessante lo studiare se fenomeni analoghi si verifichino per gli idrazoni fototripi.

Parte sperimentale.

Difenilidrazoni.

Si sono preparati aggiungendo l'aldeide alla soluzione del cloridrato di difenilidrazina, in presenza di acetato sodico.

1. *Difenilidrazone della benzaldeide.*

$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_5$

Dall'alcool in minutissimi aghetti giallo-verdognoli. Fonde a 125°. Già preparato da E. Fischer [2] col P. F. 122°.

2. *Difenilidrazone dell'anisaldeide.*

$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . O CH_3$.

Dall'alcool assoluto, in cui è poco solubile anche a caldo, cristalli bianchi ben formati. P. F. 76°. Non ci risulta noto.

	Calcolato	Trovato
N %	9,27	9,32

3. *Difenilidrazone del cuminolo.*

$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$.

Cristallizza dall'alcool a 95° in lunghi [aghi splendenti, gialli-citrino, che fondono a 80-81°. È già stato preparato da A. D. Maurenbrecher [3], col P. F. 78°,5-79°,5.

	Calcolato	Trovato
N %	8,92	9,04

(1) loc. cit.
(2) Liebig's Annalen, *190*, 179.
(3) Ber. d. d. chem. Gesell, *39*, 3583.

4. *Difenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . CH{=}CH . C_6H_5$.

Dall'alcool in aghetti piatti, gialli intenso, fondenti a 134°,5. Ottenuto precedentemente da Maurenbrecher (loc. cit.): P. F. 135-136°.

5. *Difenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . OH$.

Dall'alcool a 95° si ottiene in aghi ben formati, leggermente rosei: P. F. 139-140°. Preparato da Stahel (1), col P. F. 138°,5.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	9,72	9,85

6. *Difenilidrazone del piperonal.*

$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_3 \begin{matrix} O \\ \diagup\diagdown \\ O \end{matrix} CH_2$.

Cristallizza dall'alcool diluito in aghi piatti, leggermente gialli, che fondono a 133°.

Maurenbrecher (loc. cit.) lo descrive col P. F. 134-135°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	8,86	9,05

7. *Difenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . CH_3$.

Dall'alcool assoluto in piccoli aghetti bianchi. P. F. 83-84°. Già preparato da Maurenbrecher (loc. cit.).

	Calcolato	Trovato
N °/₀	9,79	9,96

p-ditolilidrazoni.

La p-ditolilidrazina, preparata col procedimento di A. Lehne (2), l'abbiamo ottenuta cristallizzata dal benzolo in fogliette fondenti a 170° (Lehne, 171-172°). Gli idrazoni furono ottenuti col solito metodo, e cristallizzati dall'alcool.

Nessuno di essi ci risultò noto.

(1) Liebig's Annalen, *258*, 248.

(2) Ber. d. d. chem. Gesell., *13*, 1546.

1. *p-ditolilidrazone della benzaldeide.*

$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_5$.

Piccoli prismi gialli, fondenti a 99°.

	Calcolato	Trovato
N %	9,33	9,48

2. *p-ditolilidrazone dell'anisaldeide.*

$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . O CH_3$.

Si è ottenuto in grandi aghi piatti, leggermente giallognoli. P. F. 128°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,49	8,67

3. *p-ditolilidrazone del cuminolo.*

$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$.

Lunghi aghi bianchi sericei, che fondono a 104°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,18	8,33

4. *p-ditolilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . CH{=}CH . C_6H_5$.

L'abbiamo ottenuto in aghi piatti di colore giallo intenso, P. F. 143°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,59	8,65

5. *p-ditolilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . OH$.

Polvere cristallina giallo-verdastra. Fonde a 126°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,86	8,93

6. *p-ditolilidrazone del piperonal.*

$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_3 \begin{matrix} O \\ \diagup\diagdown \\ O \end{matrix} CH_2$

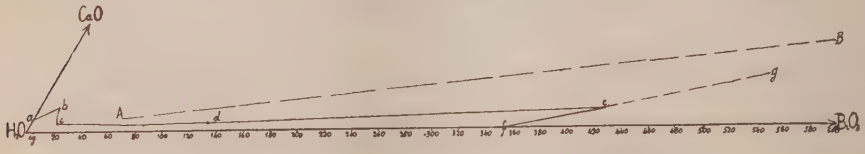
Fogliette bianche, fondenti a 134°.

	Calcolato	Trovato
N %	8,14	8,11

Chimica. — *Sui borati.* Sistema CaO-B^2O^3-H^2O *a 30°*. Nota III di U. Sborgi, presentata dal Socio R. Nasini (1).

In due Note precedenti (2) sono state riferite le esperienze da me eseguite per lo studio del sistema CaO-B^2O^3-H^2O *a 30°*. Riportando i risultati della tabella della Nota II su uno dei soliti diagrammi triangolari di Roozeboom si ottengono le linee di solubilità *ab, bc, cd, de, ef* della fig. 1.

Non sono segnate le rette di coniugazione perchè trattandosi di composti pochissimo solubili è stato necessario riportare solo una piccola parte del triangolo per mettere in evidenza le linee di solubilità. Ma sono stati eseguiti naturalmente diagrammi più in grande e questi possono ricavarsi sempre dai dati delle tabelle. Il tratto *a b* della fig. 1 è la curva di solubilità della $Ca(OH)^2$. In *b* si ha per corpo di fondo $Ca(OH)^2$ e 1-1-6.



La *b c* è la curva di solubilità del composto 1-1-6, la *c d* del 2-3-9, la *d e* quella dell' 1-3-12, la *e f* quella dell'acido borico. Dei borati ora detti possono esistere senza decomporsi in presenza di acqua pura a 30° l' 1-1-6 e il 2-3-9, come risulta coi soliti metodi grafici dal diagramma triangolare (3). La solubilità dell' 1-1-6 è espressa dai dati delle esperienze 8 e 9 ed ammonta come si vede a 0,24 % del sale anidro: la solubilità del 2 3-9 ricavata graficamente è di circa 0,29 % del sale anidro.

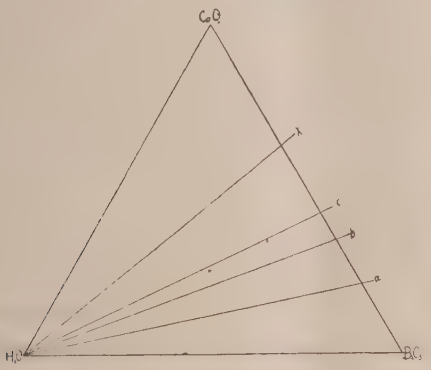
Nella figura 1 sono tracciate anche due linee tratteggiate, la A B e la *e g*. Queste linee si riferiscono ai risultati della tabella I della Nota I[a] sui quali dicemmo di tornare dopo esaminate le curve stabili del sistema. Vedemmo che alcuni punti di solubilità ricavabili dalle esperienze della tabella I della Nota I[a] giacciono su curve stabili: quelli indicati colla notazione Triborato giacciono sulla linea *d e* in prossimità di *e*, quelli indicati colla notazione Triborato, Acido borico coincidono dentro i limiti degli errori sperimentali nel punto *e*. Corrispondentemente a questo le linee di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XXII, 1° sem. 1913, pagg. 636 e 715.

(3) Il punto rispondente alla soluzione satura del 2-3-9 indecomposto è vicinissimo al punto *c*.

coniugazione per i primi decorrono verso il punto rispondente al triborato: le altre sono divergenti e intermedie tra triborato ed acido borico. I punti di solubilità ricavabili dalle altre esperienze che nell'ultima colonna della Tabella I della Nota I[a] non portano alcuna indicazione di corpo di fondo sono situati alcuni in vicinanza di *a b* e sono irregolarmente disposti: le loro linee di coniugazione hanno varie direzioni: il sistema è certamente in uno stato di trasformazione e i risultati sperimentali non possono perciò fornire alcun indizio sui corpi di fondo presenti. Altri punti giacciono in una posizione intermedia tra A B e le curve di solubilità sottostanti e anche le rette di coniugazione che partono da essi sono divergenti e irregolari: qui pure il sistema è in piena trasformazione.



Si hanno poi tre punti quelli ricavabili dalle esperienze 57, 59 e 63 della tabella della Nota I[a] i quali si trovano sulla linea di prolungamento della curva stabile di solubilità dell'acido borico: le linee di coniugazione indicano che si ha come corpo di fondo appunto l'acido borico. La *e g* è dunque il prolungamento metastabile della *f e*. Rimane finalmente una serie di punti i quali giacciono molto regolarmente sulla linea A B. Questo fatto fu accennato e in parte discusso nelle Note precedenti e fu detto allora come da questo si potesse sperare di avere qualche indizio sulla costituzione del precipitato amorfo attraverso il quale il sistema giunge all'equilibrio. Le linee di coniugazione che partono dai vari punti della linea A B formano più o meno regolarmente un fascio convergente situato nel diagramma triangolare in una posizione indicante un composto più ricco in calce che non il metaborato. È noto che nei diagrammi di Roozeboom una linea diretta da un vertice al lato ad esso opposto rappresenta in tutti i suoi punti un composto a rapporto costante dei due componenti posti agli estremi del lato stesso e precisamente il rapporto rispondente al punto in cui la linea attraversa il lato. Le linee dirette da H^2O al lato $CaO - B^2O^3$ della fig. 2 indicano dunque

composti a rapporto costante $\frac{CaO}{B^2O^3}$. In particolare le linee *a*, *b*, *c* indicano rispettivamente il rapporto costante che si ha nei composti

$$3\,B^2O^3\,1\,CaO\,x\,H^2O\,,\;3\,B^2O^3\,.\,2\,CaO.\,x\,H^2O\,,\;1\,B^2O^3\,1\,CaO\,x\,H^2O$$

a cui appartengono i corpi di fondo stabili a 30°. La linea X rappresenterebbe poi la linea in cui il rapporto $\frac{CaO}{B^2O^3}$ è quello che si avrebbe nei composti della formula $1\,B^2O^3\,,\,2\,CaO\,,\,x\,H^2O$.

Ora il fascio di linee di coniugazione partenti dalla curva A B di cui ho parlato prima tende più o meno regolarmente verso questa linea X. Ho detto più o meno regolarmente perchè alcune delle linee di coniugazione sono leggermente spostate e questo anche nell'ipotesi che il corpo di fondo amorfo della linea A B fosse un composto definito sarebbe sempre spiegabile perchè è certo che non sempre potè cogliersi al momento dell'analisi il punto in cui il corpo di fondo amorfo e la soluzione sovrastante non avessero cominciato a subire qualche trasformazione piccola, ma tuttavia tale da farsi sentire sui risultati analitici. Ora composti del tipo $B^2O^3\,,\,2\,CaO\,.\,x\,H^2O$, sono stati preparati ma non per via umida. Ouvrard [1] ottenne il sale anidro $2\,CaO\,.\,B^2O^3$ fondendo B^2O^3, CaO, $CaCl^2$ in presenza di $NaCl$ o KCl. Il composto così preparato è stabile in presenza di acqua. Se anche nel caso nostro il precipitato di cui la linea A B rappresenterebbe la curva di solubilità sia un composto del tipo 1-2-*x*, cioè il borato più semplice di quelli fin qui conosciuti immediatamente più basico del borato neutro (metaborato) del tipo 1-1-*x* (vedi anche fig. 2), parrebbe per lo meno possibile dati tutti i risultati sperimentali esposti nel corso di questa Nota e nelle precedenti. Può sembrare a prima vista strano che tale composto più basico esista in presenza di soluzioni fortemente concentrate in H^3BO^3, ma si tratterebbe intanto di un'esistenza labile ed è inoltre certo, per quanto risulta dalle esperienze e comunque si vogliano interpretare, che nel precipitato amorfo si ha nel rapporto $\frac{CaO}{B^2O^3}$ un eccesso di CaO in confronto a quello che si trova nei composti neutri, cosicchè è sempre inevitabile ammettere che o qualche borato basico o della $Ca(OH)^2$ esistano temporaneamente in presenza di soluzioni concentrate in acido borico. Ho già detto come dai punti di solubilità situati irregolarmente tra la A B e le curve stabili sottostanti si partano delle linee di coniugazione irregolari e divergenti. Aggiungo ora che queste linee sono tutte intermedie tra la direzione X e le direzioni *a*, *b*, *c* (ved. fig. 2) dei composti stabili. Anche questo è un indizio che il sistema si trasforma dalla configurazione che ha in A B a quella che

[1] Compt. rend. 411 (1905), 353, 1023.

ha sulle curve stabili. Ho pure già detto che partendo da metaborato, acido borico ed acqua il sistema segue la stessa via di trasformazione che partendo da CaO, H^3BO^3, H^2O.

È per tutte queste ragioni che ho creduto opportuno di riportare e di illustrare anche le esperienze che forniscono i punti non situati sulle curve stabili, perchè, anche prescindendo da qualunque interpretazione teorica, quelle esperienze indubbiamente stabiliscono una continuità di fenomeni — quella espressa dalla linea A B — che caratterizza lo stadio iniziale per cui passa il sistema prima di pervenire all'equilibrio.

Il presente sistema verrà studiato anche ad altre temperature.

Mineralogia. — *Grothina, un nuovo minerale.* Nota preliminare di Ferruccio Zambonini (1), presentata dal Corrisp. G. De Lorenzo.

Grazie all'opera indefessa di Arcangelo Scacchi sono ben noti a tutti i mineralisti quei singolari blocchi di calcare più o meno metamorfosato, ricchi in fluorite ed in nocerina, che si rinvengono inclusi nel tufo pipernoide della Campania, specialmente nei dintorni di Nocera e di Sarno. Da vario tempo mi sto occupando dello studio dei minerali importantissimi di quei blocchi, ed in attesa che la monografia alla quale attendo sia compiuta, reputo opportuno il riferire brevemente fin da ora su uno di quei minerali, che, almeno per quanto io so, dovrebbe essere nuovo per la scienza.

Il nuovo minerale è stato da me osservato sotto forma di piccoli, ma bellissimi cristallini tabulari, vivamente splendenti, in un piccolo frammento di un blocco, particolarmente importante, per presentare sulla sua superficie esterna dei numerosi cristallini di microsommite, che sono i più nitidi tra tutti quelli finora rinvenuti nel tufo campano. Sotto la microsommite si hanno degli straterelli di pirosseno bruno, di mica bruna ed incolora, poi uno strato con spessore variabile di fluosiderite, ovvero sulle pareti di alcune fenditure, si rinvengono i cristallini del nuovo minerale, isolati o riuniti in gruppi, a formare, talvolta, delle piccole massecole. Come si verifica di solito nei blocchi del tipo di quello descritto, diffusa ovunque è la fluorite.

I cristallini del nuovo minerale sono perfettamente limpidi ed incolori, possiedono splendore vitreo assai pronunciato, e quelli che io ho finora misurato sono tutti fortemente tabulari.

Appartengono al sistema rombico, e le forme semplici che io ho riscontrato in essi sono le seguenti: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $e\{101\}$, $o\{111\}$, $r\{121\}$. Queste forme si riuniscono nelle seguenti combinazioni: $b\,m\,o$;

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Palermo, diretto dal prof. F. Zambonini.

bmeo ; *bcmeo* ; *bmeor*. L'*habitus* dei cristalli varia entro gli aspetti estremi rappresentati dalle due figure 1 e 2.

Le forme più importanti ed estese sono {010} , {111} e {110}: tutte le altre, pur essendo abbastanza frequenti, salvo {001} che non è comune, possiedono sempre faccette molto esili del tutto subordinate.

Tutte le facce sono piane e fortemente splendenti, sicchè le misure eseguite sono esattissime. Dai migliori angoli ho calcolato le costanti

$$a : b : c = 0{,}4575 : 1 : 0{,}8484.$$

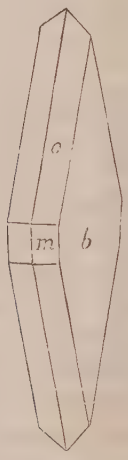


Fig. 1.

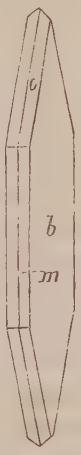


Fig. 2.

Nella tabella che segue sono riuniti i più importanti angoli misurati, messi in confronto con i valori teorici dedotti dalle costanti surriferite.

Angoli	Limiti delle misure	N.	Media	Calc.
(010):(110)	65° 20 ½′ - 65° 32′	11	65° 25′	65° 25′
(110):(1$\bar{1}$0)	—	2	49 9	49 10
(010):(111)	67° 56′ - 68° 6′	12	68 4	68 4
(111):(1$\bar{1}$1)	43 48 - 43 53	4	43 51	43 52
(010):(101)	90 0 - 90 1	2	90 0 ½	90 0
(111):(101)	21 52 - 21 58 ½	4	21 55	21 56
(010):(121)	51 1 - 51 17	3	51 11	51 9
(121):(111)	—	2	16 49	16 53
(111):(1$\bar{1}\bar{1}$)	70 26 - 70 36	3	70 30	70 32
(110):(111)	26 6 - 26 9	5	26 7	26 7
(111):($\bar{1}\bar{1}$1)	127 44 - 127 48	5	127 46 ½	127 46

Il peso specifico, determinato col metodo della sospensione a + 21° C, in un cristallo è risultato uguale a 3,079; in un altro, a 3,090.

La bisettrice acuta, positiva è perpendicolare a {100}: il piano degli assi ottici è parallelo a {001}. 2 E sembra essere di media grandezza: la dispersione è $\varrho < \nu$.

I cristallini limpidi ed incolori del minerale studiato, riscaldati al cannello su un filo di platino, diventano bianchi, opachi, ma non fondono, limitandosi ad arrotondarsi appena sui bordi. L'acido cloridrico a caldo decompone i cristallini con grande difficoltà e, sembra, soltanto parzialmente: l'acido solforico, invece, sempre a caldo, li attacca abbastanza facilmente. Durante l'azione dell'acido solforico non ho osservato sviluppo di acido fluoridrico, ma questo fatto potrebbe dipendere non dalla mancanza del fluoro nel minerale, ma dalla quantità di sostanza adoperata, che fu molto piccola. Dopo eliminato l'acido solforico riprendendo con acqua, rimane insolubile un residuo di silice: nella soluzione ho constatato la presenza dell'alluminio (con pochissimo ferro) e del calcio, quest'ultimo abbondante.

La quantità troppo tenue di materiale disponibile non ha permesso ulteriori indagini chimiche, ma sulla esistenza degli elementi indicati come costituenti essenziali del minerale esaminato non può esservi dubbio.

Io non conosco nessun minerale di calcio che abbia le proprietà fisiche e cristallografiche di quello descritto, il quale costituisce, perciò, una nuova specie. Dovendo darle un nome, io propongo di chiamarla Grothina [1], in onore di Paul Groth, lo scienziato insigne che in questo mese di giugno compie il suo settantesimo anno di età ed è stato ed è per me un Maestro, ammirato per il suo sapere, profondamente amato per la sua bontà.

Geologia. — *Prime osservazioni sul gruppo vulcanico di M. Narcao nel Sulcis (Sardegna)* [2]. Nota del dott. Emilio Tacconi, presentata dal Socio G. Struever.

Nello scorso anno mi recai in Sardegna per iniziare lo studio delle formazioni vulcaniche del Sulcis, incominciando dal gruppo di M. Narcao, che anche dal Lamarmora è indicato come assai opportuno per « ... étudier les « différents aspects sous lesquels se présentent les produits plutoniques, qui « à plusieurs reprises ont traversé et recouvert les dépôts neptuniens pre- « éxistents » [3]. Ma colto dalle febbri dopo pochi giorni di permanenza a Narcao, fui costretto a ritornare in continente, troncando le mie ricerche;

[1] Come è noto, il nome di grothite è stato adoperato dal Dana per indicare una varietà di titanite. Conformandomi all'uso già seguìto per casi simili (blomstrandite e blomstrandina, nordenskjöldite e nordenskjöldina, ecc.) adotto la terminazione in *ina* per il nome del nuovo minerale.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto mineralogico della R. Università di Pavia.

[3] A. Lamarmora, *Voyage en Sardaigne. Itinéraire*, vol. I, pag. 252.

febbri di cui risentii le conseguenze per tutto l'anno, e che mi impedirono di attendere con la necessaria attività al lavoro di laboratorio, così che sono costretto a rinviare la pubblicazione dell'intero lavoro a più tardi, dovendo anche compiere una nuova gita sul posto per risolvere certi dubbî che ancora mi lasciano incerto sopra talune interpretazioni. Mi limito perciò in questa Nota preventiva a dare un cenno sommario della regione ed a descrivere succintamente i tipi più importanti di rocce, riserbandomi di dare la descrizione dei tufi, degli inclusi, dei projetti, ecc., nel lavoro completo in cui cercherò di ricostruire i diversi momenti della attività vulcanica di questa regione, che ritengo col Lamarmora strettamente connessa con quella della restante parte del Sulcis.

Con la denominazione di *gruppo di M. Narcao* intèndo il complesso di quei tre rilievi, assomiglianti tra loro per il caratteristico aspetto ad acrocoro, che coi nomi di M. Narcao, M. Essu e M. Murdeu sorgono a sud del paese di Narcao. Considerati complessivamente si direbbe che essi, ora perfettamente distinti l'uno dall'altro, formassero in origine un unico pianoro, avente la sua massima elevazione a M. Narcao (m. 480) e che andava degradando verso sud-ovest, ripiano che venne in seguito suddiviso negli attuali per l'azione erosiva dei corsi d'acqua, la cui portata, e quindi la potenza erosiva, era senza confronto superiore all'attuale, come lo dimostrano parecchi fatti ai quali avrò occasione di accennare, non ultimo l'ampiezza stessa e la profondità delle incisioni scavate.

Lamarmora parla abbastanza diffusamente di questi tre rilievi (1). Innanzi tutto ammette una analoga, se non identica, costituzione dei due monti Narcao ed Essu, dicendo che le loro cime sono formate da trachite porfirica violacea, passante inferiormente ad una trachite terrosa o specie di *argilofiro*, sovrapposto a banchi regolari di un conglomerato o meglio di una brecciola, costituita da frammenti assai svariati così per la forma come per le dimensioni e la natura litologica, fra i quali predominano quelli grossi ed angolosi della sovrapposta trachite, unitamente a ciottoli arrotondati di granito, di quarzo e di rocce siluriane, ciottoli derivati dalla puddinga eocenica, sulla quale la brecciola si adatta con stratificazione discordante. Accenna pure alla presenza in questa brecciola di frammenti rotolati di una roccia nera peridotica e fonolitica, che affiora in posto alla base settentrionale di tutti e due i monti Narcao ed Essu, roccia che: « ... nous avons lieux de regarder comme « la plus récente de tout ce groupe... ». Ma appunto per metter d'accordo questa sua asserzione con la presenza suaccennata di ciottoli della stessa roccia nella brecciola trachitica, soggiunge che: « ... dans ce point de la « Sardeigne nous sommes forcés d'admettre deux apparitions distintes de la « roche noire phonolitique; une qui a produit les galets... et l'autre qui a

(1) Op. cit., parte 3ª; *Geologie*, vol. I, pagg, 237, 491, 494, 495, 570, 572.

« formé la masse de roche noire péridotique, qui a traversé de bas en haut « le terrain éocène et la brecciole... », asserzione questa che, dalle osservazioni da me fatte finora, quantunque incomplete, non ritengo si possa accettare.

Riguardo al M. Murdeu, Lamarmora osserva che l'unica differenza che esiste tra esso ed il M. Essu consiste nella mancanza della roccia nera, alla quale mancanza fa risalire la quasi orizzontalità della piattaforma di Monte Murdeu poichè, seguendo le ipotesi d'allora sulla formazione dei coni vulcanici, la roccia da lui chiamata fonolitica, oltre che essere la più recente, sarebbe stata anche « ... la matière soulevante, qui ne serait venue au jour « que du côte du nord, tandis qu'elle serait réstée latente au bas de cette « montagne singulière (M. Narcao) ».

Senza entrare per ora in una discussione sopra le interpretazioni del Lamarmora circa i rapporti tra le diverse rocce eruttive, dirò che, per quanto riguarda la natura della formazione sedimentaria costituente la base dei tre rilievi in questione, le mie osservazioni concordano colle sue; tale formazione è data da una arenaria ad elementi assai minuti, prevalentemente quarzosi, con cemento calcare abbondante, alla quale si sovrappone qua e là un conglomerato di ghiaie e ciottoli arrotondati di calcare, scisto e granito. Ambedue queste formazioni appartengono all' Eocene, e merita di essere messo in evidenza il fatto, già notato da Lamarmora, che in esse mancano completamente elementi delle sovrastanti rocce vulcaniche, il che ci permette di stabilire in modo sicuro che le manifestazioni vulcaniche di questa regione sono certamente posteoceniche. Il conglomerato suddetto, che si mostra evidente specialmente in corrispondenza alle incisioni dei torrenti, non va confuso con una breccia più o meno cementata che, con disposizione discordante, vi si sovrappone qua e là e che risulta costituita in parte dai ciottoli provenienti dallo sfacelo del conglomerato stesso ed in parte da blocchi e frammenti di rocce vulcaniche, pure esclusivamente andesitiche (roccia peridotica e fonolitica di Lamarmora). Tale breccia che in taluni punti raggiunge la potenza di tre e più metri, mentre nella parte inferiore è prevalentemente costituita da elementi rotolati (calcare, scisti, granito) in quella superiore risulta quasi totalmente formata da materiale vulcanico locale.

Sulla formazione eocenica e sulla breccia, dove questa esiste, trovansi i tufi in istrati pressochè orizzontali, concordanti colla breccia e discordanti rispetto al conglomerato ed all'arenaria; hanno potenza assai rilevante e comprendono numerosi blocchi della roccia costituente la piattaforma terminale; sono attraversati dalla roccia chiamata fonolitica da Lamarmora, la quale non raggiunge mai la colata formante la piattaforma.

Ma, richiamando quanto ho detto in principio di questa Nota, mi limito qui a descrivere succintamente i due più importanti tipi di rocce, quelli che secondo me corrispondono a due successive fasi eruttive.

1. Questa roccia, chiamata trachite peridotica e fonolitica da Lamarmora, comparisce sul versante N-O di M. Essu, affiora lungo i fianchi N-E, N, S, e S-SO di Monte Narcao, fino alla sella tra questo Monte e la punta Untruxio. Complessivamente, quindi, parrebbe che essa, con variazioni più o meno marcate nella composizione mineralogica, costituisca quasi come un semicerchio irregolare che, dal versante N-O del M. Essu, giunge fino a quello S-SO di Monte Narcao. È sempre compresa nei tufi o nel conglomerato tufaceo, e, come aveva osservato Lamarmora, manca completamente a M. Murdeu.

In generale è molto compatta, di colore bruno più o meno intenso, talora rossastro per alterazione; nella massa fondamentale si distinguono facilmente gli interclusi biancastri di feldispato ed altri meno appariscenti ed assai più scarsi di pirosseno rombico di colore verde giallognolo; qua e là sporgono dalle superfici di frattura dei cristalli prismatici di colore tendente al nero, che all'esame microscopico si rivelano per augite. In taluni punti gli interclusi feldispatici presentano un colore rosso-mattone, quasi avessero subìto un processo di cottura.

Al microscopio la roccia rivela una struttura porfirica più o meno marcata, con accenni talora abbastanza evidenti alla struttura fluidale; non sono pure infrequenti i passaggi alla struttura porfirica jalopilitica. Gli interclusi sempre presenti ed in quantità prevalente sono dati da feldispati di Ca ed Na, pirosseno rombico (iperstene) e monoclino (augite) e magnetite; molto meno frequenti ed in quantità assai scarsa l'orneblenda, l'olivina e la mica. Gli interclusi feldispatici sono nettamente idiomorfi, allungati secondo z o tabulari, di dimensioni variabili, che raramente però raggiungono i tre millimetri, mantenendosi normalmente entro limiti assai minori. Frequente la struttura zonata, solitamente con crescente basicità dalla periferia al centro, come lo dimostrano i valori delle estinzioni. Numerosissime le inclusioni, date specialmente da vetro e da granuli di pirosseno, più raramente da magnetite o da gas: negli individui a struttura zonata si nota spesso una interposizione di granuli vetrosi regolarmente distribuiti secondo la disposizione delle zone. Gli indici di rifrazione sono abbastanza elevati, corrispondendo a quelli di termini che arrivano fino alle bitowniti; infatti, da osservazioni sopra frammenti isolati immersi in liquidi ad indice di rifrazione noto ebbi $n_{pl} \leq 1{,}568$, $n_{gl} \geq 1{,}568$. Negli individui a struttura zonata, però, da un nucleo bitownitico piuttosto basico si passa ad una labradorite acida, come lo provano le estinzioni misurate in lamine pressochè parallele a (010) e riferite allo spigolo (010) (001):

Nucleo, 31°; 1ª zona, 27°; 2ª zona, 22°; 3ª zona, 16°.

Talvolta la basicità non va decrescendo dal centro alla periferia, ma si osserva una alternanza di zone con basicità diversa: Nucleo, 30°; 1ª zona, 20°;

2ª zona, 25°; 3ª zona, 21°; 4ª zona, 16°. Secondo alcune determinazioni in lamine di sfaldatura secondo (001), con struttura zonata, si avrebbero termini veramente anortitici: Nucleo, 34°; 1ª zona, 27°; 2ª zona, 22°.

Sono abbastanza frequenti i geminati doppî secondo le leggi dell'albite e di Carlsbad; le misure di estinzione fatte nella zona simmetrica tanto in geminati semplici quanto in quelli doppî, confermano le determinazioni suddette: nei geminati semplici arrivano fino a 43°-44°, mentre nei geminati doppî ottenni i seguenti valori:

		I	II			I	II
1)		44°	22°	7)	nucleo	45°	25° 1/2
2)		38°	28°		periferia	35°	16°
3)		29°	24°	8)	nucleo	35°	26° 1/2
4)		43°	26° 1/2		periferia	23°	16°
5)	nucleo	40° 1/2	25° 1/2	9)	nucleo	38°	21° 1/2
	periferia	24°	18°		periferia	25°	13° 1/2
6)	nucleo	46°	27° 1/2	10)	nucleo	42°	27°
	1ª zona	38°	23°		periferia	36°	20°
	2ª zona	27°	15°				

Si può quindi concludere che gli interclusi feldispatici sono compresi fra una labradorite acida $Ab_1 An_1$ ed una bitownite $Ab_1 An_4$; con prevalenza dei termini basici su quelli acidi.

L'iperstene, che si presenta in individui idiomorfi allungati secondo z, della lunghezza di circa mm. 0,05, più raramente di lunghezza maggiore che può arrivare fino a 2 mm., si riconosce per i seguenti caratteri: Marcato pleocroismo: n_g verde-chiaro; n_m giallo, giallo-rossastro chiaro; n_p rosso-bruno; birifrazione non molto forte, angolo degli assi ottici assai ampio e segno ottico negativo. Frequentemente è trasformato in serpentino di color verdognolo, ed in generale si osserva che la trasformazione, più o meno avanzata, va dal centro alla periferia delle lamine. L'augite, in generale, è meno abbondante dell'iperstene; trovasi in cristalli prismatici, piuttosto tozzi, non pleocroici, talora geminati secondo (100); l'estinzione su lamine prossime a (010) è $c\, n_{g1} = 44°\text{-}49°$. La magnetite è assai abbondante, disseminata nella pasta fondamentale e contenuta come inclusione nei pirosseni; si presenta nei soliti granuletti di color nero, opachi, spesso a contorno ottaedrico, più raramente a contorno rombododecaedrico. Affatto subordinati e non sempre presenti gli altri minerali citati: L'orneblenda basaltica in rarissime e sottili laminette allungate secondo z, in parte riassorbite e circondate da un orlo nero di magnetite; colore bruno e pleocroismo assai marcato: n_g (allungamento) = bruno-giallastro, n_p = giallo-chiaro; l'estinzione ($c\, n_g$) su tali lamine si aggira attorno ai 10°. Ancora più scarse sono la mica bruna biotitica, con marcato pleocroismo nei toni bruni e carattere

ottico negativo, spesso trasformata in clorite verdognola, e l'olivina in piccoli granuli arrotondati di colore giallognolo con forte rilievo e marcata doppia rifrazione. Qua e là compaiono pure dei granuli di dimensioni maggiori, taluni con accenno ad un contorno cristallino, di colore giallo-aranciato carico, poco pleocroici, con potere rifrangente abbastanza elevato e doppia rifrazione energica; ritengo trattarsi di iddingsite, quantunque non presenti il marcato pleocroismo che solitamente si osserva in questo minerale.

La pasta fondamentale risulta costituita da microliti feldispatici, piccoli granuli di magnetite, rari individui di pirosseno trimetrico e di mica, e da una base vetrosa. I feldispati, in listerelle per lo più sottili ed allungate, più raramente tozze, hanno sempre indici di rifrazione superiori a quello del balsamo, però con birifrazione più debole di quella degli interclusi. Appartengono anch'essi alla serie sodico-calcica e si presentano frequentemente geminati secondo la legge dell'albite; le estinzioni misurate nella zona simmetrica raggiungono un massimo di 20°, per cui trattasi di una andesina basica. La pasta vetrosa, più o meno abbondante, ha potere rifrangente minore di quello del balsamo, è generalmente incolora, più raramente passante ad un colore giallo bruno.

Per i caratteri mineralogici questa roccia può essere definita una *andesite iperstenica-augitica*: l'analisi chimica conferma la denominazione data:

$Si O_2$ 58,27 ; $Ti O_2$ tr. ; $Al_2 O_3$ 17,80 ; $Fe_2 O_3$ 5,29 ; Fe O 3,87 ; Mg O 1,57; Ca O 6,01 ; Na_2O 2,01 ; $K_2 O$ 1,02 ; $H_2 O$ (arrovent.) 2,98 ; totale 99,66.

Formola magmatica secondo Loewinson Lessing (1):

$$\alpha = 2{,}54 \; ; \; \beta = 57 \; ; \; RO : R_2 O_3 : Si O_2 = 1{,}23 : 1 : 4{,}76 ;$$
$$R_2 O : RO = 1 : 3{,}42.$$

Questi valori concordano abbastanza bene con quelli della formola media data dal suddetto autore per le andesiti; solo si osserva una minore quantità di RO in confronto di una quantità alquanto maggiore di $R_2 O_3$ (2).

La composizione mineralogica, o meglio i rapporti fra i diversi componenti, varia alquanto a seconda della località. Così nei campioni raccolti sul versante N-O di M. Essu la roccia ha colore grigio piuttosto chiaro per una maggiore abbondanza di interclusi feldispatici; qui è pure alquanto più frequente l'augite ed i feldispati della pasta fondamentale sono meglio differenziati. Analogamente dicasi per i campioni raccolti sul versante N-E di M. Narcao, dove gli interclusi pirossenici sono molto ben differenziati, quantunque più piccoli, e la magnetite, in granuli assai minuti, è molto abbon-

(1) *Studien über die Eruptivgesteine.*

(2) In questa Nota non dò le formole di Osann, riserbandomi di riportarle, unitamente al triangolo per la rappresentazione grafica, per tutte le rocce del gruppo di M. Narcao, onde stabilire gli eventuali confronti con rocce analoghe della Sardegna.

dante. La struttura fluidale è meglio evidente nei campioni raccolti nel pendio N di M. Narcao, mentre i feldispati della pasta fondamentale sono ridotti ad esilissimi fili.

2. Questo secondo tipo di roccia, chiamato dal Lamarmora trachite porfirica, costituisce la piattaforma terminale di M. Narcao, Essu e Murdeu; presenta tutti i caratteri di una colata, con potenza variabile da 10 a 20 m., spesso con struttura colonnare. Ha colore variabile dal rosso-cupo (in taluni punti tendente al violaceo) al rosso-chiaro, al rosa sbiadito; non si può stabilire in modo assoluto una distribuzione regolare della colorazione, quantunque in generale si osservi una minore intensità passando dalla base, al contatto cioè coi tufi sottostanti, alla sommità della piattaforma. Non è molto compatta e comprende numerosi noduli irregolari di colore bianco-sporco o grigiastro o cenerognolo, di aspetto spugnoso, quasi pomiceo, nei quali brillano cristallini incolori, vitrei, di sanidino. Spesso questi noduli sono profondamente alterati, ed allora si presentano come una massa terrosa di colore giallo più o meno carico. Nella roccia non si trovano, colla lente, che dei cristallini vitrei di feldispato, prismatici con lunghezza fino a 3 mm. e qualche rarissimo granulo giallognolo di olivina.

Al microscopio la roccia si presenta con aspetti piuttosto svariati, passando dalla struttura porfirica, quale si osserva nei campioni raccolti a M. Essu, ad una struttura nettamente fluidale (M. Narcao e Murdeu). Contiene numerosi inclusi di dimensioni variabili, alcuni costituiti esclusivamente da pasta vetrosa, altri invece dati da una base vetrosa in cui sono disseminati dei microliti feldispatici e che ricordano la pasta fondamentale di rocce porfiriche, pare di andesite; quelli vetrosi sono di colore bruno, più chiari gli altri. Maggiori osservazioni in proposito non posso aggiungere, riserbandomi di farlo se mi sarà dato di raccogliere altro materiale e di separarlo per farne l'analisi.

Tra gli interclusi predomina di gran lunga il sanidino; si presenta in larghe lamine, spesso allungate secondo z e frequentemente geminate secondo la legge di Carlsbad. Il potere rifrangente, determinato in lamine di sfaldatura secondo (001) e (010), è sempre maggiore di 1,519 e minore di 1,524; confronti col balsamo diedero risultati concordi, essendo sempre gli indici di rifrazione inferiori a quelli del balsamo; doppia rifrazione debole e carattere ottico negativo. Sulle lamine secondo (010) l'estinzione è inclinata di 5°. Assai meno abbondante è un feldispato sodico-calcico appartenente alla serie oligoclasio-andesina, il cui massimo di basicità arriva ad $Ab_3 An_1$; gli indici di rifrazione sono leggermente superiori a quelli del balsamo, il carattere ottico negativo. Le estinzioni massime, misurate in lamine prossime a (010) arriva a — 3°; comune la geminazione polisintetica secondo l'albite, piuttosto scarsi i geminati doppi; i seguenti valori vennero

misurati in tre di tali geminati tagliati assai prossimi alla zona simmetrica:

	I	II
1)	5° 1/2	11°
2)	4°	14°
3)	2° 1/2	8°

Gli interclusi feldispatici sono spesso rotti e risaldati; talora meglio che in individui ben differenziati si presentano come frammenti di cristalli maggiori, tanto che in talune sezioni la roccia, anche per l'aspetto della pasta fondamentale, presenta piuttosto l'apparenza di un tufo; solo l'esame di parecchie sezioni e l'osservazione sul terreno non permettono alcun dubbio sulla sua natura.

Gli interclusi colorati sono scarsissimi e si riducono a pochi granuli giallognoli di olivina con qualche plaga iddingsitica, laminette di pirosseno rombico, spesso alterato con bordi sfrangiati costituiti da un orlo nerastro pure di magnetite, la quale è pure presente coi soliti granuletti, raramente a contorno cristallino; comparisce pure qualche laminetta di mica bruno-verdastra.

La pasta fondamentale è abbondantissima e pochissimo differenziata; ha colore variabile dal grigio-chiaro quasi incoloro fino al grigio-scuro o giallastro; potere rifrangente superiore a quello del balsamo, ed in taluni punti sono differenziati dei minutissimi microliti feldispatici, che per le dimensioni loro eccessivamente esigue, non permettono una sicura determinazione.

L'analisi chimica di questa roccia diede i seguenti risultati: SiO_2 70,44; TiO_2 tr.; Al_2O_3 15,54; Fe_2O_3 3,26; FeO 0,69; MnO tr.; MgO 0,76; CaO 1,63; Na_2O 1,12; K_2O 4,59; H_2O (arrovent.) 1,40; P_2O_5 tr.; totale 99,43. Nella classificazione di Loevinson Lessing questa roccia troverebbe il suo posto fra le lipariti, come risulta dalla seguente formola magmatica:

$$\alpha = 5{,}52 \; ; \; \beta = 25 \; ; \; RO : R_2O_3 : SiO_2 = 0{,}7 : 1 : 6{,}7 \; ; \; R_2O : RO = 1{,}2 : 1 .$$

Siccome però, mentre quasi tutti questi valori concordano con sufficiente approssimazione, il rapporto $R_2O : RO$ si scosta notevolmente presentando invece una maggior analogia con quello corrispondente alle trachiti, così non ritengo opportuno dare una denominazione definitiva a questa roccia, riserbandomi di farlo quando avrò esaminato altro materiale e compiuto qualche altra analisi.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente dà il triste annuncio della morte del Socio straniero prof. dott. Enrico Weber, mancato ai vivi il 17 maggio 1913; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Matematica, sino dal 23 agosto 1897.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 2 marzo 1912.

Agamennone G. — Le repliche del disastroso terremoto Calabro-Messinese del 28 dicembre 1908. (Estr. dalla « Riv. di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Agamennone G. Lo stato attuale del Vesuvio. (Estr. dalla « Riv. di Astron. e scien. affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Bibliotheca Nacional de Rio de Janeiro. — Regulamento, etc. Rio de Janeiro, 1911. 8°.

Castro J. F. — Estudio sobre los ferrocarriles Sud-Americanos y las grandes lineas internacionales. Montevideo, 1893. 8°.

Charpy A. — Études d'anatomie. Toulouse, 1891. 8°.

De Toni G. B. — Dalle « Osservazioni microscopiche » di Bonaventura Corti. Appunti. (Estr. dagli « Atti del Regio Istit. Veneto di scienze, lett. ed arti », t. LXXII). Venezia, 1913. 8°.

De Toni G. B. — L'erbario di Tommaso Andrea Morelli, medico del sec. XVIII. Contribuzione alla storia della Botanica. (Estr. dagli « Atti del R. Istit. Veneto di sc., lett. ed arti », t. LXXII). Venezia, 1912. 8°.

De Vasconcellos F. — Sur la rotation des forces autour de leurs points d'application et l'équilibre astatique. (Extr. des « Annaes da Academ. polytechnica do Porto », t. VII). Coimbra, 1912, 8°.

Heredia C. E. — Observaciones sobre el método crioscópico y relaciones entre los cuerpos simples. Buenos Aires, 1912. 8°.

Linné (von) C. — Skrifter. V. Iter Lapponicum. Andra Upplagan med bilagor och noter ombesörjd af Th. M. Fries. Upsala, 1913. 8°.

Lovisato D. — Altro contributo echinologico con nuove specie di « Clypeaster » in Sardegna. (Estr. dal « Bollet. della Soc. geol. italiana », vol. XXXI). Roma, 1912. 8°.

Mazzarella G. — Studî di etnologia giuridica. Vol. III. Etnologia analitica dell'antico diritto indiano. Catania, 1913. 8°.

P. Vinassa de Regny. — L'acqua nella Colonia Eritrea. (Estr. dalla Rivista mensile di Scienze natur. « Natura », vol. III). Pavia, 1912. 8°.

P. Vinassa de Regny. — Le paléozoïque des Alpes Carniques. (Extr. du « Compte Rendu du XI^eme^ Congrès Géologique International ») Stockholm, 1912. 8°.

Remiddi R. — Memorie storiche e teoriche sulla bonifica delle paludi Pontine. Roma, 1911. 4°.

Sacco F. — Geoidrologia dei pozzi profondi della valle Padana. (Estr. dal « Giornale di Geolog. pratica, an. X). Udine, 1912. 8°.

Sacco F. — La geotettonica dello Appennino Meridionale, (Estr. dal « Bull. della Soc. Geol. Italiana », vol. XXXI). Roma, 1912. 8°.

Schaller O. — Beilage zu « Beweis der Richtigkeit des gros sen Fermat'schen Satzes ». Grabow i. Meckl. s. d.

Telfingi Ipp. — Sugli aspetti fittizii della Luna e di Marte. (Estr. dalla « Rivista di astron. e scienze affini », an. VII). Torino, 1913. 8°.

Ugolini U. — Campanula elatines L. e C. elatinoides Moretti nelle Alpi Centrali. (Estr. dal « Bull. della Soc. bot. ital. », 1912). Firenze, 1912, fol.

Ugolini U. — Contributo alla florula arboricola della Lombardia e del Veneto. (Cenni preliminari ed elenco delle spe-

cie arboricole). (Estr. dai « Commentarii dell'Ateneo di Brescia », 1905). Brescia, 1906, 8°.

Ugolini U. — I fenomeni periodici delle piante bresciane. (Risveglio autunnale della vegetazione e relitti di stagione. Forme di stagione). (Estr. dai « Commentari dell'Ateneo di Brescia », 1903). Brescia, 1904. 8°.

Ugolini U. — La vegetazione di un lembo morenico in rapporto con la natura del suolo. (Estr. dal « Consorzio antifillosserico bresciano »). Brescia, 1912. 8°.

Ugolini U. — Nota botanico-geologica sui rapporti fra la vegetazione ed il suolo. (Estr. dai « Commentari dell'Ateneo di Brescia », 1912). Brescia, 1912. 8°.

Ugolini U. — Nota di specie e varietà nuove pel Veneto e segnatamente pel Padovano. (Estr. dal « Malpighia », an. XI). Genova, 1898. 8°.

Ugolini U. — Quinto elenco di piante nuove o rare del bresciano con osservazioni morfologico-sistematiche e biologiche su alcune specie. (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1904). Brescia, 1905, 8°.

Ugolini U. — Saggio di studî sulla vita iemale delle piante. (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1905). Brescia, 1906. 8°.

Ugolini U. — Secondo contributo alla florula arboricola della Lombardia e del Veneto. (Nuove elenco di ospiti e di arboricole). (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1907). Brescia, 1908. 8°.

Ugolini U. — Sesto elenco di piante nuove o rare pel bresciano con copiose note illustrative morfologico-sistematiche, fitogeografiche e biologiche. (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1907). Brescia, 1908. 8°.

Ugolini U. — Settimo elenco di piante nuove o rare pel bresciano. Parte I. Dalle ranunculacee alle ombrellifere p. p. (Estr. dai « Commentari dell'Ateneo di Brescia », 1909-1910). Brescia, 1910. 8°.

Volterra V. — Leçons sur les équations intégrales et les équations integro-différentielles. Paris, 1913. 8°.

Seduta del 4 maggio 1913.

Balch E. S. — The North Pole and Bradley Land. Philadelphia, 1913. 8°.

Conférence internationale de l'Heure (Bureau des Longitudes). Paris, 1912. 8°.

Darboux G. — Second mémoire sur la détermination des systèmes triples orthogonaux qui comprennent une famille de Cyclides de Dupin. Paris, 1909. 4°.

De Stefani C. — Di due trivellazioni ai bagni di Montecatini. (Estr. dal « Giornale di Geologia pratica ». Anno V, f. IV). Perugia, 1907. 8°.

De Stefani C. — Il mare e i terreni sedimentari secondo gli studi dell'ultimo cinquantennio. (Estr. dalla « Rivista geografica Italiana », an. XVIII). Firenze, 1911. 8°.

De Stefani C. — L'acqua potabile in Firenze. (Estr. dagli « Atti della Società Toscana d'Igiene », 1912). Firenze, 1912, 8°.

De Stefani C. — L'Ufficio geologico di Italia. A proposito del progetto di legge sulla Carta geologica. Siena, 1882, 8°.

De Stefani C. — La frana del Duomo di Pienza. (Estr. dal « Giornale di Geologia pratica », an. VII). Catania, 1909. 8°.

De Stefani C. — La Geologia della Toscana. Firenze, s. d. 8°.

De Stefani C. — La linea direttissima da Genova alla valle del Po. (Estr. dal « Giornale di Geologia Pratica », an. II, fasc. VI). Perugia, 1904. 8°.

De Stefani C. — Le cave di granito al Seccheto nell'isola d'Elba. Firenze, 1907. 8°.

De Stefani C. — Le condizioni economiche e sociali della Sardegna. (Estr. dalla « Nuova Antologia », S. IV, vol. LXII). Roma, 1896. 8°.

De Stefani C. — Lo stato presente degli studi geologici in Italia. (Estr. dalla « Rassegna Nazionale », an. VIII). Firenze, 1886. 8°.

De Stefani C. — Notizie geologiche sull'isola del Giglio. (Estr. da « L'isola del Giglio e la sua flora di G. Sommier »). Firenze, 1900. 8°.

De Stefani C. — Studi geologici per la galleria ferroviaria a traverso lo stretto di Messina. (Estr. dal « Giornale dei lavori pubblici e delle strade ferrate »), Roma, 1883. 8°.

De Stefani C. — Studio delle acque di Caprona. Relazione della Commissione. (Municipio di Pisa). Pisa, 1908, 8°.

De Stefani C. — Studio sulla stratigrafia degli schisti di Ripa e dei marmi del monte Costa, della Cappella e di Trambiserra nelle Alpi Apuane. (Estr. dal « Nuovo Cimento », S. 2ª, vol. V, VI). Pisa, 1872. 8°.

De Stefani C. — Su alcuni pozzi di petrolio nel Parmense, e sulle loro spese d'impianto e d'esercizio. (Estr. dal « Giornale di Geologia pratica », an. II). Perugia, 1904. 8°.

De Stefani C. — Sull'asse orografico della catena metallifera. (Estr. dal « Nuovo Cimento », Ser. 2ª, vol. X). Pisa, 1873. 8°.

De Stefani C. — Sulla possibilità geologica di un solido sbarramento per sopraelevare possibilmente il pelo di acqua del lago di Codelago. (Comune di Baceno-Ossola). Torino, s. d. 8°.

Gebhard H. — Population agricole, ses rapports avec les autres groupes professionels et sa composition sociale dans les Communes rurales de Finlande en 1901. (Subkomitén för den obesuttna befolkningen Statistisk undersökning af socialekonomiska Förhållanden i Finlands Landskommuner år 1901). Helsingfors, 1913, 8°.

Geitel H. — Die Bestätigung der atomlehre durch die Radioaktivität. Braunschweig, 1913. 8°.

Hayata B. — Icones plantarum Formosanarum nec non et contributiones ad floram Formosanam. Fasc. II. Taihoku, 1912. 8°.

Knoche W. — Determinación de contenido de emanación en el agua del mar. Santiago de Chile, 1911. 8°.

Knoche W. — Determinaciòn del contenido de emanación en el agua del mar y della actividad inducida del aire entre la costa Chilena y la *Isla de Pascua*. II. Determinaciones de la dispersion eléctrica, etc. (Estr. dalla « Revista de la Sociedad Chilena de Historia y Geografia, n. 8). Santiago de Chile, 1912. 8°.

Lebon Er. — Notice sur Henri Poincaré. (Extr. des « Leçons sur les hypothèses cosmogoniques, 1913). Paris, 1913. 8°.

Loria G. — Eccentricità e misteri dei numeri. (Estr. dagli « Atti del III. Congresso della « Mathesis »). Roma, 1913. 8°.

Loria G. — G. L. Lagrange nella vita e nelle opere. (Estr. dagli « Annali di Matematica », t. XX, s. III). Milano, 1913. 8°.

Loria G. — Intorno ai metodi usati dagli antichi Greci per estrarre le radici quadrate (« International Congress of Mathematicians », Cambridge, 1912). s. l. nec d. 8°.

Negri G. — Relazioni razionali pel calcolo della distanza epicentrale: velocità medie apparenti ed assolute apparenti, dei primi tremiti preliminari. (Estr. de los « Anales de la Sociedad Cientif. Argentina », t. LXXV). Buenos Aires, 1913. 8°.

Pacinotti Ant. — Descrizione di una macchinetta elettro-magnetica. (Riprodotto dal « Nuovo Cimento », fascicolo di giugno 1864). Bergamo, 1912. 8°.

Pascal E. — Sopra una classe di equazioni differenziali di grado *n* e di

ordine n-1 da considerarsi come estensioni delle equazioni di Riccati. (Estr. dagli « Annali di Matematica pura ed applicata »). Milano, s. d. 4°.

Réception des signaux radiotélégraphiques transmis par la Tour Eiffel. (Bureau des Longitudes). Paris, 1913. 8°.

Reprints ef Papers from the science. Laboratories of the University of Sydney, 1908-09 to 1910-11, A. B. Sydney, 1912. 8°.

Roccati A. — I ghiacciai del gruppo Clapier - Maledia - Gelas. (Alpi Marittime). (Estr. dalla « Rivista del Club Alpino Italiano », vol. XXXI). Torino, 1912. 8°.

Roccati A. — I nostri medaglioni (« Il Valentino, Riv. tecnica », an. II). Torino, 1912. 8°.

Roccati A. — Ricerche lito-mineralogiche sopra alcuni pozzi profondi della pianura Padana. I. Pozzo di Alessandria. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XLVII). Torino, 1912. 8°.

Roccati A. — Ricerche lito-mineralogiche sopra alcuni pozzi profondi della pianura Padana. II. Pozzi di Surrava, Galliera, Massa Lombarda e Lodi. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XLVII). Torino, 1912. 8°.

Roccati A. — Tremolite e talco lamellare nel calcare del Vallone dei Subiaschi. (Valle Pellice). (Estr. dalla « Riv. di Mineral. e Cristallografia italiana », vol. XLII). Padova, 1913. 8°.

Saderra Maso M. — The Eruption of taal Volcano January 30, 1911. Manila, 1911. 4°.

Salvadori F. — Le frane nell'Appennino Emiliano nei riguardi delle leggi esistenti. Necessità di una legge di piccola idraulica montana. Prato, 1911. 8°.

Studio delle acque profonde della Valle del Serchio presso Ripafratta da derivarsi con pozzi nel territorio di Filettole per alimento di nuovi acquedotti per le città di Livorno e di Pisa. Relazione della Commissione. (Municipio di Pisa). Pisa, 1911. 8°.

Tischler G. — Ueber die Entwicklung der Samenanlagen in parthenokarpen Angiospermen-Früchten. (Estr. dagli « Annali di Botanica », vol. XI). Roma, s. d. 8°.